

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年4月24日 (24.04.2003)

PCT

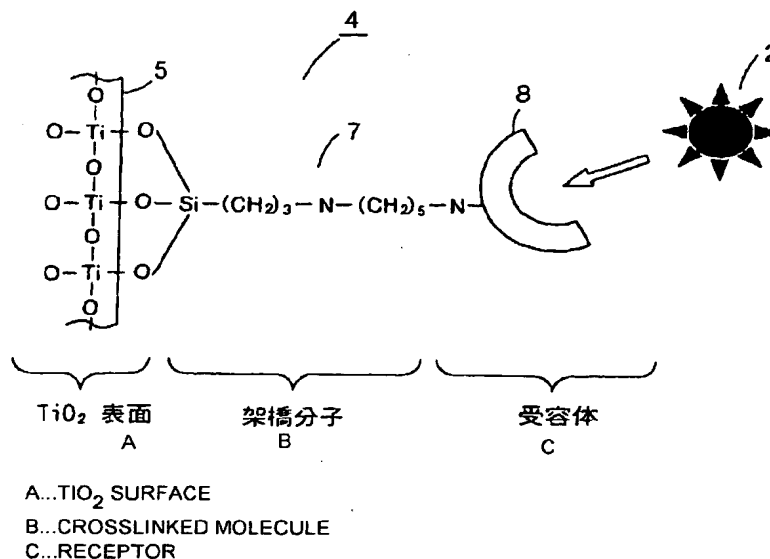
(10) 国際公開番号
WO 03/033143 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/02 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ノリタケカンパニーリミテド (NORITAKE CO., LIMITED) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10462 (71) 出願人 および
- (22) 国際出願日: 2002年10月9日 (09.10.2002) (72) 発明者: 山口 晃史 (YAMAGUCHI, Koushi) [JP/JP]; 〒184-0004 東京都小金井市本町一丁目14番16号 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 庸市 (KONDO, Yoichi) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 黒部 久徳 (KUROBE, Hisanori) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 加藤 真示 (KATO, Shinji) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリ
- (30) 優先権データ:
特願 2001-313174
2001年10月10日 (10.10.2001) JP
特願 2001-321168
2001年10月18日 (18.10.2001) JP
特願 2001-321169
2001年10月18日 (18.10.2001) JP
特願 2001-321170
2001年10月18日 (18.10.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYTIC MATERIAL SELECTIVELY INACTIVATING BIOLOGICALLY HARMFUL SUBSTANCE AND UTILIZATION THEREOF

(54) 発明の名称: 生物学的有害物質を選択的に不活性化する光触媒材料及びその利用



(57) Abstract: A material which can selectively inactivate a specific biologically harmful substance by its photocatalytic action and a method of using the same. The above-described photocatalytic material (4) comprises a holder substance (8) capable of selectively holding the specific biologically harmful substance (2), a photocatalyst (5) capable of inactivating the harmful substance (2) held by the holder substance (8) by its photocatalytic action, and crosslinked molecules (7) for linking the holder substance (8) to the photocatalyst (5) which are aligned to form a monomolecular layer on the surface of the photocatalyst (5).

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



タケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 渡邊 裕和 (WATANABE, Hirokazu) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町 三丁目 1 番 3 6 号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 岩田 美佐男 (IWATA, Misao) [JP/JP]; 〒451-8501 愛知県名古屋市西区則武新町 三丁目 1 番 3 6 号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (KAI-U PATENT LAW FIRM); 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅 四丁目 2 7 番 2 3 号 名古屋三井ビルディング東館 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、特定の生物学的有害物質を選択的に光触媒作用によって不活性化し得る材料と、その利用法に関する。

本発明によって提供される光触媒材料 (4) は、特定の生物学的有害物質 (2) を選択的に保持する保持特異性を有する保持物質 (8) と、前記保持物質 (8) に保持された有害物質 (2) を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒 (5) と、前記保持物質 (8) を前記光触媒 (5) に連結させる架橋分子 (7) であって該光触媒 (5) の表面に単分子層状に配列される架橋分子 (7) とを備える。

明細書

生物学的有害物質を選択的に不活性化する光触媒材料及びその利用

技術分野

- 5 本発明は、ウイルス、細菌、毒素等の生物学的有害物質を光触媒作用によって選択的に不活性化する材料（組成物）及び該材料を製造する方法、ならびに該材料を用いて構築された有害物質の処理装置に関する。

背景技術

- 10 生物学的に危険性のあるウイルス、病原性細菌等の生物、あるいはそれら生物によって産生される毒素等（以下これらを総称して「生物学的有害物質」または単に「有害物質」という。）によって血液、血液製剤等の生物学上又は医学若しくは薬学上の試料が汚染されることを防止するべく、これら試料に対して有害物質を不活性化するための処理あるいはさらに有害物質を分離除去するための処理
15 が行われている。

- これらのうち、血液製剤等の生化学的原料物質を含む試料に対しては、フィルタ濾過(filtration)による有害物質の除去処理や加熱等による有害物質の不活性化処理が広く行われている。しかし、加熱、電気分解等による不活性化処理は、ウイルス、毒素等の有害物質の他、試料に含まれる蛋白質等の主成分を変性させてしまう虞があるため好ましくない。また、フィルタ処理による物理的な分離除去方法では、種々のサイズの有害物質（特に微視的サイズの有害物質）を完全に除去することが困難である。

- 近年、従来の加熱、電気分解等に代わる有害物質の不活性化方法として、光触媒として機能する遷移金属酸化物（二酸化チタン等）その他の半導体物質を使用
25 する方法が注目されている。例えば、日本国の特開平8-23970号公報および特開2000-41667号公報には、二酸化チタン等の光触媒を使用してウイルス等の有害物質を不活性化する方法が記載されている。

特開平8-23970号公報に記載されている有害物質不活性化方法は、血液等の液体中に光触媒微粒子（二酸化チタン等）を添加して分散させ、当該分散液

に光を照射して液体中のウイルス等を不活性化することを特徴とする。この方法では、光照射後、光触媒微粒子と液体とを分離する工程が必要であり、有害物質の不活性化処理も煩雑である。また、二酸化チタン等の光触媒微粒子の強い酸化力によって血液等の液体試料に含まれる成分（蛋白質等）が変性もしくは分解されてしまうという不都合がある。

一方、特開 2000-41667 号公報に記載されている有害物質不活性化方法は、血液または血液製剤と接触し得る基材の表面に二酸化チタン等の光触媒材料を保持させておき、当該光触媒含有基材に対して光を照射して血液または血液製剤に混入するウイルス等の有害物質を不活性化することを特徴とする。しかし、この方法でも、二酸化チタン等の光触媒の強い酸化力によって基材に接触する血液や血液製剤に含まれる成分（蛋白質等）が変性もしくは分解されてしまうという不都合が解消されていない。

発明の開示

本発明は、処理対象物である液体又は気体（蒸気やエアロゾルを包含する。以下同じ。）に含まれ得る特定の一種又は二種以上の生物学的有害物質を選択的に不活性化し得る材料（組成物）及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、そのような材料を用いて処理対象物（液体又は気体）から特定の一種又は二種以上の有害物質を選択的に効率よく不活性化する方法を提供することである。また、他の目的は、処理対象物に含まれる特定の一種又は二種以上の生物学的有害物質を選択的に効率よく不活性化するのに用いられる有害物質処理装置を提供することである。

本発明によって提供される、処理対象の液体又は気体に含まれ得る特定の一種又は二種以上の生物学的有害物質を選択的に不活性化するのに用いられる材料は、光触媒作用を奏する光触媒材料（組成物）である。この材料（組成物）は、特定の生物学的有害物質を選択的に保持する保持（結合）特異性を有する保持物質と、前記保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒と、前記保持物質を前記光触媒に連結させる架橋分子（架橋を構成している部分をいう。以下同じ。）であって該光触媒の表面に単分子層状（即ち予め設計され

た架橋部分の分子構造 1 単位 サイズにほぼ相当する厚さを有する層) に配列される架橋分子とを備える。

本明細書において「光触媒」または「光触媒物質」とは、光が照射されることによりいわゆる光触媒反応を引き起こす化合物をいう。二酸化チタンのような遷移金属酸化物その他の半導体は、ここで定義される光触媒に包含される典型例である。

また、「特定の有害物質」とは、液相および気相のいずれかの形態を採る処理対象物 (被処理体) に混入または混入する虞のある生物学的有害物質のうち、目的に応じて任意に選択される一種又は二種以上の有害物質又はその部分 (断片) をいう。また、「不活性化」とは、光触媒反応によって有害物質の有する生物学的危険性を解消又は著しく低減させることをいい、有害物質の酸化、還元、分解等を包含する。

本発明によって提供される上記構成の光触媒材料は、液体又は気体形態の処理対象物から特定の生物学的有害物質を不活性化する有害物質処理材として好適に使用し得る材料 (組成物) である。かかる光触媒材料は、光触媒物質 (典型的には二酸化チタン等の遷移金属酸化物) の表面に実質的に特定の有害物質のみを保持 (結合) し得る保持物質が連結されている。このため、当該保持物質によって保持 (捕捉) された特定の有害物質を選択的に光触媒作用によって酸化又は還元又は分解し、結果、不活性化することができる。

さらに本発明の光触媒材料では、光触媒の表面に単分子層状に配列される架橋分子を介して上記保持物質が連結されている。このため、架橋分子から成る層 (即ち単分子膜状架橋部) の厚みが薄く、光触媒に近接させて保持物質を配置しておくことができる。従って、本発明の光触媒材料によると、光触媒作用に対する架橋分子の影響 (阻害) を抑制しつつ有害物質の不活性化が効率良く行われ得る。例えば、光触媒の表面に上記架橋分子から構成される厚さが 1 ~ 2 nm の層が形成されているものが好適である。

また、好ましくは、前記架橋分子 (架橋部分) は無機的な共有結合 (即ち Si-O 結合のような炭素を介さない共有結合をいう。) によって前記光触媒の表面に結合されていることを特徴とする。このような無機的な結合によって、架橋分

子に対する光触媒作用の影響が少なくなる。すなわち、光触媒作用によって光触媒の表面から保持物質及び架橋分子が離脱するのを未然に防止できる。

また、本発明の光触媒材料の好適なものは、基材の表面に光触媒材料から成る層が形成されている。基材の形状は特に限定されない。板状、筒状、顆粒状その他の定まった形状あるいは不定形状の基材が用途に応じて用いられ得る。二酸化チタン等の遷移金属酸化物を励起し得る光（典型的には波長が250～400 nmの紫外線）が透過可能な素材のものが好ましい。例えば、有害物質を処理するのに好適な一つの光触媒材料は、光（典型的には紫外線）が透過可能な基材を有し、その基材の表面に上記光触媒が厚さ約1～7 μ mの膜状に形成されていることを特徴とする。この程度の厚さの光触媒層（典型的には二酸化チタン等の遷移金属酸化物から成る層）によると、所定の波長の光を吸収して実用上十分な光触媒反応を起こすことができる。また、金属あるいはセラミック製の基材から光触媒が剥離し難いという利点もある。さらに好ましくは、かかる膜状に形成された光触媒層における波長250～400 nmの紫外線の透過率が1%以下であることを特徴とする。このような低透過率の光触媒層によると、光触媒層を透過して処理対象物に強い紫外線が照射されるのを防止することができる。このため、紫外線による基材及び処理対象物の品質劣化を抑止することができる。

上述した光触媒材料（組成物）は、典型的には、上記有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒を用意する工程と、上記光触媒の表面に単分子層状に架橋分子を配置する工程と、上記架橋分子に特定の有害物質を選択的に保持する保持特異性を有する保持物質を結合する工程とを包含する方法によって作製され得る。

かかる製造方法では、好ましくは、上記光触媒の表面に単分子層状に架橋分子を配置する工程において、カップリング剤を含有する蒸気にて該光触媒を曝して該光触媒の表面に該カップリング剤を結合させる処理が行われることを特徴とする。カップリング剤として機能する化合物は、典型的には有機材料と結合する置換基を有する官能基と、無機材料と反応する加水分解性基とを有する。このため、上記架橋分子を光触媒表面に形成するのに好ましい。例えば、官能基としてアミノ基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基等を有し、加水分解性基としてアル

コキシ基を有するカップリング剤の使用が好適であり、そのような官能基及びアルコキシ基を有するシランカップリング剤の使用が特に好適である。而して、カップリング剤を含む蒸気中に光触媒を曝すことによって、光触媒（典型的には二酸化チタン等の遷移金属酸化物）の表面にカップリング剤（架橋分子）を単分子層状に密に配列することができる。例えば、好適な一形態として、本方法によると、光触媒の表面に対して法線方向（垂直方向）に分子鎖が伸びた状態で形成された架橋分子を当該表面に並列して密に配置し得る。従って、本方法によると、光触媒に近接した状態で高密度に保持物質が当該光触媒の表面に連結していることを特徴とする光触媒材料を製造することができる。

- 10 また、本発明によると、処理対象の液体又は気体に含まれる特定の生物学的有害物質を選択的に不活性化する方法が提供される。この方法は、本発明の光触媒材料を用意する工程と、その光触媒材料の少なくとも保持物質を含む部分に処理対象物である液体又は気体を接触させる工程と、その光触媒材料の少なくとも光触媒を含む部分に光触媒反応を起こし得る光を照射する工程とを包含することを特徴とする。この方法によると、上述したような本発明の光触媒材料を使用する結果、当該材料が有する保持物質の保持（結合）特異性に対応した特定の有害物質を選択的に不活性化することができる。

- 20 また、本発明によると、処理対象の液体又は気体に含まれる特定の生物学的有害物質を光触媒によって処理する装置が提供される。この装置は、本発明の光触媒材料と、その材料に特定の有害物質を含む液体又は気体を供給する流路と、光触媒材料の少なくとも光触媒を含む部分に光触媒反応を起こし得る光を照射する光源とを備える。このような装置によると、本発明の光触媒材料を光触媒処理ユニットとして用いることにより、液体又は気体形態の試料に含まれる所定のウイルス、細菌、毒性物質（典型的にはペプチド成分を含む。）、自己免疫疾患病原因子等を不活性化し、さらには分解あるいは除去することができる。

25 本発明によって提供される好ましい一つの装置は、互いに離間されて配設されている少なくとも一対の光透過性基材（好ましくはほぼ平板状に形成された少なくとも一対の基材）を備える。その対をなす基材それぞれのあるいはいずれか一方の対向面には、特定の生物学的有害物質を選択的に保持する保持特異性を有す

る保持物質と該保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒とを備える材料が配置される。さらに、上記対をなす基材間には上記対をなす基材間に形成される間隙を二分する壁材が配設される。この壁材は、当該壁材を挟んで一方の側から他方の側へ流体を流通可能な状態に設けられる。さらに、上記対をなす基材間に形成される間隙に処理対象の液体又は気体を流入させる流入口であってこれら対をなす基材の一方と上記壁材との間に形成された流入口と、上記間隙から外部に上記液体又は気体を流出させる流出口であってこれら対をなす基材の他方と前記壁材との間に形成された流出口とが形成される。さらに、光触媒反応を起こし得る光を上記基材を透過させて上記材料の少なくとも光触媒を含む部分に照射する光源を備える。好ましくは、上記材料に含まれる保持物質は架橋分子（更に好ましくは上記単分子膜状に形成された架橋分子）を介して光触媒の表面に連結される。

この態様の装置では、上記材料の少なくとも光触媒を含む部分に光源から光を照射して当該光触媒（典型的には二酸化チタン等の遷移金属酸化物で構成される。）を励起状態にしておく。この状態で、上記流入口（典型的には上記基材間における一端に設けられる。）から処理対象の液体又は気体を基材間の間隙部分に流入する。これにより、処理対象物に含まれている所定の有害物質を上記光触媒材料の保持物質に保持（捕捉）し得、当該光触媒材料の光触媒作用によって選択的に不活性化することができる。そして、流入口から基材間の間隙（即ち被処理体の流路）に供給された処理対象物は、光触媒による処理後、上記流出口（典型的には上記基材間における一端（好ましくは壁材を挟んで流入口に隣接する位置）に設けられる。）から外部に排出される。また、上記対を成す基材間の間隔すなわち当該基材間の間隙（被処理体の流路）を狭めることにより、高効率でコンパクトな光触媒処理ユニットを提供することができる。ユニットのコンパクト化により、装置自体もコンパクト化することができる。

この態様の装置として特に好ましい一つの装置は、上記壁材が実質的に光を透過させないように形成されていることを特徴とする。壁材が光を遮断することにより、光源からの光に処理対象物が過度に曝されるのを防止し、延いては処理対象物中の有効成分の当該光による変性を抑止することができる。

また、この態様の装置として特に好ましい他の一つの装置は、上記流入口が上記壁材を挟んで二分された上記基材間の間隙のうちの一方の側の一端に複数設けられており、且つ、上記流出口が該二分された間隙のうちの他方の側の一端に複数設けられていることを特徴とする。このように対をなす基材間の間隙における一端に複数の流入口および流出口をそれぞれ設けることによって、当該間隙内における処理対象物（液体又は気体）の流動を整え、乱流の発生を防止することができる。このため、処理対象物をよどみなく効率的に処理することができる。

本発明によって提供される好ましい他の一つの装置は、内面が光反射性を有する容器を備える。その容器内には光透過性を有する基材であってその内部に処理対象の液体または気体が流通し得る流路が構成される基材（好ましくは筒状に形成された基材）が配設される。その基材の内側（即ち流路の内側）には、特定の生物学的有害物質を選択的に保持し得る保持特異性を有する保持物質と該保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒とを備える材料が配置される。さらに、光触媒反応を起こし得る光を上記基材を透過させて上記材料の少なくとも光触媒を含む部分に照射する光源を備える。好ましくは、上記材料に含まれる保持物質は架橋分子（更に好ましくは上記単分子膜状に形成された架橋分子）を介して光触媒の表面に連結される。また、光源は光反射性容器内に配設されることが好ましい。

この態様の装置では、上記光源からの光が上記材料の少なくとも光触媒を含む部分に直接的に照射され得るとともに、容器内面を反射した光も当該光触媒（典型的には二酸化チタン等の遷移金属酸化物で構成される。）に照射され得る。このため、光源からの光を効率良く利用し得、基材に配置されている光触媒にほぼ均等に光を照射することができる。

この態様の装置として特に好ましい一つの装置は、光源が上記容器内に配設され、上記基材が該光源に近接して複数設けられていることを特徴とする。光源と各基材との距離を接近させることによって、処理対象物に含まれる目的の有害物質を光触媒作用によって効率よく処理（不活性化）することができる。容器内に複数の基材（典型的には筒状の基材）を配置する場合には、各基材における光触媒処理能力がほぼ同じとなるように、光源からの距離がほぼ等しくなる位置に各

基材を配設することが好ましい。あるいは、複数の基材は処理対象の液体または気体が流通可能な状態で直列に接続されて配置されていてもよい。各基材の流路を連結することにより、処理対象物中に含まれる目的とする有害物質の不活性化率（或いは分解又は除去率）を向上させることができる。

- 5 本発明によって提供される装置として特に好ましいものは、上記光源からの放熱を抑制する冷却手段を備えることを特徴とする。この構成により、光源からの熱による処理対象物（例えば、血液試料、血液製剤、酵素液等の生化学的調製物）の不適切な加温が防止され、処理対象物に含まれる有効成分の熱変性を防止することができる。かかる冷却手段としては、基材（光触媒材料）への光照射を
10 妨害しない冷却用ガス（典型的には空気）を前記光源に向けて送風する送風器（ファン）が特に好適である。

図面の簡単な説明

- 15 図 1 は、一実施形態に係る光触媒材料の微視的構造を模式的に示す説明図である。

図 2 は、光触媒材料の一使用形態を模式的に示す説明図である。

- 図 3 は、光触媒材料が製造されていく過程を模式的に示す図である。すなわち、
図 3 の (a) は、光触媒である平板形状の遷移金属酸化物（二酸化チタン）の表面状態を模式的に示す説明図である。図 3 の (b) は、その遷移金属酸化物にシラン
20 カップリング剤を導入した状態を示す説明図である。図 3 の (c) は、そのシランカップリング剤にグルタルアルデヒドを導入した状態を示す説明図である。図 3 の (d) は、そのアルデヒドの末端に保持物質（CD 4）を連結した状態を示す説明図である。図 3 の (e) は、遷移金属酸化物の表面に導入された架橋分子を還元した状態を示す説明図である。

- 25 図 4 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒の膜厚（ μm ）と成膜時間（min）との関係を示すグラフである。

図 5 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒の膜厚（ μm ）と紫外線吸収率（%）との関係を示すグラフである。

図 6 は、保持物質を具備しない光触媒材料の一使用形態を模式的に示す説明図

である。

図 7 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒の膜厚 (μm) と滅菌率 (%) との関係を示すグラフである。

図 8 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒の膜厚 (μm) と、残存する有害物質 (H I V) 量との関係を示すグラフである。

図 9 は、一実施形態に係る光触媒材料の一使用形態を模式的に示す説明図である。

図 10 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒の膜厚 (μm) と、残存する有害物質 (H I V) 量との関係を示すグラフである。

10 図 11 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒の膜厚 (μm) と、残存するアルブミン量 (%) との関係を示すグラフである。

図 12 は、光触媒材料に含まれる膜状光触媒 (遷移金属酸化物) の付着強度を測定するカットテープ法を説明するための模式図である。

15 図 13 は、いくつかの形態の光触媒材料を使用した場合の、紫外線照射時間 (min) と H I V 量 (H I V 不活性化効率: %) との関係を示すグラフである。

図 14 は、一実施形態に係る有害物質の処理装置の構成を示す側面図である。

図 15 は、図 14 に示す処理装置に搭載される光触媒処理ユニットの構成を一方向から示す側面図である。

20 図 16 は、図 15 に示す光触媒処理ユニットの構成を他の一方向から示す側面図である。

図 17 は、図 14 に示す処理装置に搭載される紫外線ランプユニットの構成を一方向から示す側面図である。

図 18 は、一実施形態に係る有害物質の処理装置を使用して、処理対象の液体 (血液等) を処理するシステムを模式的に示すブロック図である。

25 図 19 は、一実施形態に係る処理装置の構成を示す側面図及び平面図である。

図 20 は、図 19 に示す処理装置に搭載される光触媒処理ユニットの構成を一方向から示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の好適な実施の形態を図面を参照しつつ説明する。なお、本明細書において特に言及している内容以外の技術的事項であって本発明の実施に必要な事項は、従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書及び／又は図面に開示されている技術的内容に基づき、当該分野における技術常識を適宜参考にすることにより、実施することができる。

本発明の光触媒材料（組成物）は、特定の生物学的有害物質を選択的に保持する保持特異性を有する保持物質と、その保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒とを主要構成要素とする材料である。このうち、光触媒物質は、紫外線等を吸収することにより光触媒反応を起こし得る化合物であればよい。例えば、遷移金属酸化物その他の半導体物質が好適である。二酸化チタンが特に好ましい。

光触媒の形状は、用途や使用形態に応じて適宜異なり得るものであり、処理対象物と効率よく接触可能な形状であれば特に限定されない。例えば、処理対象物が液体である場合は、板状、膜状、筒状、ビーズ（球）状、ハニカム状、スポンジのような多孔質形状等が好適である。処理対象物が気体である場合には筒状、ハニカム状、スポンジのような多孔質形状等が好適である。典型的には、本発明の光触媒材料には、金属あるいはセラミック製の基材（支持体）が包含され、光触媒は、当該基材の表面に層（膜）状に形成される。基材の形状は特に限定されず、用途に応じて板状、筒状、ビーズ（球）状、ハニカム状、スポンジのような多孔質形状であり得る。光透過性のよい基材（例えばガラス製基材）が好適である。

基材の表面（多孔質形状の場合は孔の内壁面を含む）に膜状の光触媒層を形成するためには従来公知の成膜方法が特に制限なく採用され得る。例えば、スパッター法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、化学蒸着法（CVD法）、スプレーコート法、ディップコート法、ゾルゲル法等を採用することにより、二酸化チタン等から成る光触媒層（薄膜）をセラミック製或いは金属製の基材表面に形成することができる。好ましい成膜方法はCVD法であり、気相化学反応が大気圧下で行う常圧（大気圧）CVD法が特に好ましい。例えば、超音波処理によって微細な液滴となった原料化合物（典型的にはチタンアルコキシド等の有機

金属化合物)を含むミストを高温中で熱分解すると共に気相輸送し、400℃～550℃程度又はそれ以上に加熱された基材上に当該熱分解物(典型的には金属酸化物)を堆積させる。このことによって、二酸化チタン等の金属酸化物から成る光触媒層(膜)を基材表面の所定の領域にほぼ均等に形成することができる。

- 5 本発明の光触媒材料を構成する保持物質としては、種々の抗体分子や抗体フラグメント、所定のウイルスや細菌の宿主となる組織や細胞が有する受容体(即ち有害物質であるウイルスや細菌毒素が特異的に結合する物質)や受容体フラグメント等が挙げられる。

- 10 例えば、表1に示すような細菌の所定の部位(外膜、莢膜、鞭毛等)に存在する抗原性物質に対する抗体を保持物質として好適に使用し得る。

表 1

| 抗原 | 部位 | 抗体 |
|------|----|------|
| O 抗原 | 外膜 | O 抗体 |
| K 抗原 | 莢膜 | K 抗体 |
| H 抗原 | 鞭毛 | H 抗体 |

表 2

| ウイルス | 受容体 | 疾患 |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| ヘルペスウイルス科 単純ヘルペス | 神経細胞表面抗原 | 脳炎 |
| ヘパドナウイルス科 B型肝炎ウイルス | 肝細胞表面抗原 | 肝炎、肝癌 |
| ピコルナウイルス科 ポリオウイルス | 神経細胞表面抗原 | 脳、脊髄炎 |
| トガウイルス科 アルファウイルス | 神経細胞表面抗原 | 脳炎 |
| フラビウイルス科 黄熱ウイルス C型肝炎ウイルス | 肝細胞表面抗原 肝細胞表面抗原 | 急性肝不全(壊死)、出血 肝炎、肝癌 |
| ラブドウイルス科 狂犬病ウイルス | 神経細胞表面抗原 | 脳、脊髄炎 |
| フィロウイルス科 マールブルグウイルス エボラウイルス | 肝細胞表面抗原 肝細胞表面抗原 | 急性肝不全(壊死)、出血 急性肝不全(壊死)、出血 |
| アレナウイルス科 ラッサ熱ウイルス | 肺、肝、神経細胞表面抗原 | 間質性肺炎、肝炎、脳炎、出血 |
| ブニアウイルス科 クリミアコンゴ出血熱 腎症候性出血熱 | 肺、肝、腎細胞表面抗原 肺、肝、腎細胞表面抗原 | 肺炎、肝炎、腎炎、出血 肺炎、肝炎、腎炎、出血 |
| レトロウイルス科 ヒト免疫不全ウイルス(HIV) | T細胞表面CD4抗原 | 後天性免疫不全 |

表 3

| 毒名 | 産生菌 | 疾患 | 抗体 |
|------------------------------|----------|-------------------------|----------------------|
| エンドキシン | グラム陰性菌共通 | エンドトキシンショック 播種性血管内凝固 | 抗エンドトキシン抗体 |
| ペロトキシン | 大腸菌O-157 | 腸管出血、 溶血性尿毒症症候群 | 抗ペロトキシン抗体 |
| アルファトキシン | 黄色ブドウ球菌 | 皮膚壊死、溶血 | 抗アルファトキシン抗体 |
| リュウコシジン | 黄色ブドウ球菌 | 白血球破壊 | 抗リュウコシジン抗体 |
| エンテロトキシン (SEA, SEB) | 黄色ブドウ球菌 | 食中毒 アトピー性皮膚炎に關与 | 抗SEA抗体 抗SEB抗体 |
| 皮膚剥脱毒素 | 黄色ブドウ球菌 | 熱傷性皮膚剥脱症候群 | 抗皮膚剥脱毒抗体 |
| 毒素性ショック症候群毒素 (TSST) | 黄色ブドウ球菌 | ショック | 抗TSST抗体 |
| 連鎖球菌性毒素性ショック 症候群毒素 (STSS) | A群連鎖球菌 | ショック | 抗STTS抗体 |
| ボツリヌス産生毒素 | ボツリヌス菌 | 弛緩性麻痺 | 抗ボツリヌス毒 (A-G) 抗体 |
| テタノスパミン | 破傷風菌 | 痙攣性麻痺 | 抗テタノスパミン抗体 |
| ジフテリア毒素 | ジフテリア菌 | 心臓麻痺、 末梢血管運動神経麻痺 | 抗ジフテリア毒 (A, B) 抗体 |

或いは、表 2 に示すような病原ウイルスの一部と強い結合性を示す受容体若しくは該受容体と免疫学的に同一視し得るアナログ物質及び抗ウイルス抗体を保持物質として好適に使用し得る。或いは、表 3 に示すような細菌毒素に対する抗体を保持物質として好適に使用し得る。なお、保持物質に対して有害物質が保持されるとは、吸着等の物理的結合あるいは共有結合等の化学的結合によって区別されず、有害物質を保持物質に留めておくいずれの形態（結合様式）であってもよい。

従って、これら表に示すいずれかの抗体や受容体（又は人為的に作製されたアナログ物質）を保持物質として採用することによって、当該採用された保持物質と特異的に結合する有害物質（表中に例示されている）が本発明の光触媒材料の処理対象（不活性化する標的物質）となるわけである。毒素としては、表3に示す各種細菌毒素の他に、ふぐ毒（テトロドトキシン）、蛇毒、サソリやクモ類の毒、ハチ毒のような昆虫毒など、特定の抗原性を示すいずれの毒素も対象となり得る。

例えば、菌体において強い抗原性を示す部位は表1に示すように主に3通りあり、さらに菌種によっても抗原性が異なる。このため、保持物質の内容に応じて選択的に特定の菌種を光触媒で処理（不活性化）することができる。例えば、大腸菌のストレインO-157が有するO抗原に特異的に結合する抗体を保持物質として採用することにより、当該ストレインを選択的に保持して光触媒処理することができる。

あるいは、広範囲の細菌やウイルスが共通して有する抗原性部位に対する抗体等を保持物質として使用することにより、特定の種に限定されずに比較的広範囲の種類の細菌（例えばグラム染色で陰性を示す細菌全般）又はウイルス（例えばフラビウイルス科に属するウイルス）を標的対象である特定の生物学的有害物質とすることができる。

また、保持物質は、1種類に限られず、2種類以上の保持物質を使用してもよい。例えば、ある種の細菌の外膜又は鞭毛に対して特異的に結合する抗体と、当該細菌が産生し、菌体外に分泌する毒素（蛋白質）に対して特異的に結合する抗体とを一緒に保持物質として使用することにより、所定の処理対象物（血液試料、液状の食品等）から、特定の有害物質としての当該細菌及び毒素を光触媒によって選択的に処理することができる。

本発明の光触媒材料では、典型的には、上述したような保持物質は架橋分子を介して光触媒物質の表面に連結される。この目的に適する架橋分子は、光触媒である無機化合物（遷移金属酸化物）と結合し得る加水分解性基（ハロゲン、アルコキシ基等）と保持物質である有機化合物と結合し得る官能基（アミノ基、ビニル基、エポキシ基、メタクリル基、メルカプト基等）を有する化合物（典型的には直鎖状の分子）から構成することができる。一般にカップリング剤として用い

られる化合物が好適である。3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノアルキルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノアルキルメトキシシランのような、アミノ基を有する
5 シランカップリング剤が架橋分子（架橋部分）を構成するのに好ましく使用し得る。

二酸化チタン等の遷移金属酸化物（光触媒）の表面にカップリング剤を結合させるには、従来公知の種々の方法を適用し得る。好ましくは、光触媒として機能する二酸化チタン等の遷移金属酸化物を、適当なカップリング剤を含む蒸気相中
10 に曝す。典型的には、乾燥した空気又は不活性ガスを含む密閉容器（好ましくは減圧可能な気密性容器）を用意する。次いで、その容器内に溶質として適当なカップリング剤（好ましくはシランカップリング剤）を含む低蒸気圧の溶媒（好ましくは実質的に水を含まない有機溶媒、例えば脱水処理されたトルエン、無水アルコール等）と、所定形状の光触媒（典型的には二酸化チタン等の遷移金属酸化物）又は表面に膜状の光触媒層を有する基材を収容する。そして、好ましくは容
15 器内を加熱及び／又は減圧し、当該容器内において上記カップリング剤を含む溶媒の蒸気を発生させる。このことによって、容器内に上記カップリング剤を含む溶媒の蒸気相が形成され、容器内に収容した所定形状の光触媒又は光触媒層を有する基材が当該蒸気に曝されることとなる。かかる蒸気暴露処理を行うことによ
20 り、光触媒（遷移金属酸化物）の表面に対して蒸気中のカップリング剤を単分子層状に結合することができる。なお、かかる蒸気暴露処理に要する時間や好適なカップリング反応を起こすための温度設定は、蒸気中に含まれるカップリング剤の組成や濃度によって適宜異なり得るものであり、使用する光触媒の組成や表面形状に応じて適宜調整するとよい。例えば、原子間力顕微鏡（AFM）や走査型
25 トンネル顕微鏡（STM）を用いて光触媒（遷移金属酸化物）の表面分析を行うことにより、あるいは、偏光解析法（エリプソメトリー）によって光触媒の表面に形成されたカップリング剤から成る層の厚みを測定することにより、当該表面に形成されたカップリング剤から成る層が単分子膜状であるか否かを判別することができる。そこで、かかるAFMやSTMによる表面分析結果及び／又は分光

エリプソメトリーシステムによる測定結果に基づいて、蒸気暴露処理の実施条件（蒸気中のカップリング剤濃度、容器内の温度、処理時間等）を最適化することが容易に行える。

5 なお、シランカップリング剤等を光触媒表面に高密度に結合させるという観点からは、常温の空气中で表面に水酸基を有する遷移金属酸化物（例えば二酸化チタン）の採用が好ましいが、そのような性状の遷移金属酸化物に限定されない。本発明の実施にあたって、表面に水酸基があまり存在しない半導体物質を光触媒として使用する場合には、上述したような蒸気暴露処理を行う前に、予め適当な酸によって当該光触媒の表面を処理し、その表面に水酸基を多数形成させておく
10 とよい。

ところで、抗体やそのフラグメントのような蛋白質主体の保持物質あるいは非蛋白質ではあるが遊離のアミノ基を有する保持物質を使用する場合には、それら保持物質が有するアミノ基を架橋分子と結合させると都合がよい。このため、架橋分子の一端にアミノ基と容易に結合する官能基（例えばアルデヒド基、カルボキシル基）を導入しておく
15 とよい。例えば、上記に列挙したシランカップリング剤（3-アミノプロピルトリエトキシシラン等）の末端アミノ基にグルタルアルデヒド等のアルデヒド化合物を結合することにより、当該結合分子鎖の末端すなわち架橋分子の末端にアルデヒド基（保持物質のアミノ基と容易に結合し得る）を導入することができる。なお、シランカップリング剤等の末端アミノ基にアル
20 デヒド化合物を結合する方法は、従来公知の種々の方法を採用すればよい。例えば、グルタルアルデヒドを含む水溶液に、上記シランカップリング剤が表面に導入された光触媒又は基材を浸漬することにより、そのシランカップリング剤の末端アミノ基にグルタルアルデヒドを結合させることができる。

25 以上に説明したような材料及び処理を行うことによって、典型的には図1に模式的に示すような光触媒材料4（すなわち特定の有害物質2を光触媒反応によって選択的に不活性化し得る材料4）を得ることができる。この図に示される光触媒材料4は、図示しない平板形状の基材（図2参照）の表面に形成された膜状の光触媒5（ここでは遷移金属酸化物である二酸化チタン）と、その表面に結合されたシランカップリング剤及びグルタルアルデヒド由来の架橋分子7と、その架

橋分子 7 の分子鎖の末端に結合した保持物質 8（即ち特定の有害物質 2 と選択的に結合し得る受容体）とから構成されている。架橋分子 7 は光触媒 5 の表面に単分子層（膜）状に配列されている。この場合、架橋分子 7 から成る層の厚みは、架橋分子 7 の長さにはほぼ対応し得る。

5

本発明を以下の実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

図 2 は、図 1 に示す光触媒材料 4 の好適な使用形態を模式的に示した図である。この図に示すように、基材 6 の形状に対応する平板（シート）形状の光触媒材料 4 を複数用意するとともに、光触媒層（膜） 5 が対向するようにしてこれら光触媒材料 4 を相互に間隔を設けて並列に配置する。かかる構成の結果、この処理装置 1 では、目的の有害物質 2 を含む液体又は気体状の処理対象物が外部から供給される流路（処理室） 3 が光触媒材料間にそれぞれ形成される。その流路（処理室） 3 の両側には光触媒層 5 が面している。そのため、光触媒層 5 の表面に上記の架橋分子 7 を介して結合した保持物質 8 に対して、流路（処理室） 3 を流れる処理対象物が直接接触し得る。

この光触媒材料 4 の平板（シート）形状基材 6 は、二酸化ケイ素 (SiO_2) から成るガラス製であり、紫外線を含む光を透過させることができる。処理装置 1 は光源（図示せず）を有する。この光源は、基材 6 を透過して流路（処理室） 3 に面する光触媒層 5 に光を照射し得る位置に設けられる。使用する光源は、光触媒 5 に光触媒反応を起こし得る光を照射し得るものであれば特に制限されない。例えば紫外線によって励起され得る二酸化チタン等の遷移金属酸化物を光触媒として使用する場合、紫外線を発生させる種々の UV ランプを用いることができる。また、ピーク波長が約 600 nm の可視光域にある蛍光ランプ、波長 300 nm 以上 420 nm 以下にピークを有するブラックライト、約 185 nm にピークを有する低圧水銀ランプ（オゾンも生成可能）等も好適に使用し得る。好ましくは略 150 nm 以上で略 600 nm 以下にピーク波長を有する光源が用いられる。

次に、図 2 に示す装置 1 を構成する光触媒材料 4 の好適な一製造例を図 3 を参照しつつ説明する。

先ず、上記シリカガラス製基材（日本石英硝子株式会社製品） 6 の表面に光触

媒層（二酸化チタン膜）5を常圧CVD法によって形成する。すなわち、まず、
図3（a）に示すように、シリカガラスから所定形状（縦 10mm×横 10mm×厚さ
0.5mm）に成形された基材6の片側の表面のみに、常圧CVD法によって概ね膜厚
1～7 μ mの二酸化チタン膜5をコートする。基材の表面に形成する二酸化チタ
ン膜5の膜厚は、（1）この膜5によって処理対象である試料中に含まれる有効
成分（血漿成分等）が変性されず且つ光触媒作用を奏するのに必要な紫外線が吸
収できて十分な抗菌性が保持され得ること、および、（2）この膜5が基材6か
ら容易に剥離しない程度の膜厚であること、の二つの条件を具備するように設定
されることが望ましい。常圧CVD法等に基づいて形成された概ね膜厚1～7 μ
mの二酸化チタン膜5は、これらの条件（1）及び（2）を具備し得る。また、
この方法によって得られた上記膜厚の二酸化チタン膜5によると、基材6の背面
側から照射された波長250nm～400nmの紫外線の二酸化チタン膜5表面
側への透過率が1%以下となる。

具体的には、チタニウムイソプロポキシドのようなチタンアルコキシドを図示
しない加熱器に收容した。加熱器内の加熱台の上には基材を予め配置しておいた。
この容器内にはキャリアガスとして窒素ガスを供給した。そして、この加熱器を
適度（典型的には77～130℃）に加熱し、チタンアルコキシドを気化させる
とともに、予め適度（典型的には350～500℃）に加熱しておいた基材6上
に当該気化した原料ガスをキャリアガスと共に誘導した。この処理により、気相
化学反応により得られたチタン酸化物が基材6の表面に堆積され、所望する膜厚
の二酸化チタン膜5がシート形状基材6の一方の表面に形成された。

このとき、チタンアルコキシドの気化温度と、基材6の加熱温度と、キャリア
ガスの流量とを適宜変化させることによって、二酸化チタン膜5の結晶方位を異
ならせることができる。なお、基材6の表面への二酸化チタン膜5の成膜時間す
なわちコート時間（CVDの実施時間）を適当に制御することによって、二酸化
チタン膜5の膜厚を制御できることは当業者には容易に理解される。

二酸化チタン膜（光触媒層）5の形成後、硝酸等の鉱酸で洗浄し、次いで乾燥
して二酸化チタン膜5の表面に位置する二酸化チタン分子に水酸基を導入した
（図3（a）参照）。

次に、二酸化チタン膜（光触媒層）5の表面に架橋分子7を導入した。すなわち、図3（b）に示すように、二酸化チタン膜5が形成された基材6と、架橋分子7の一部を構成する3-アミノプロピルトリエトキシシラン（図中の符号11参照）を含有する脱水処理されたトルエン溶液とを乾燥した空気又は不活性ガスを
5 含む減圧可能な密閉容器中に収容した。この容器内を適当に加熱及び／又は減圧することにより、当該トルエン溶液の蒸気を発生させた。このことにより、容器内の蒸気相においてシランカップリング反応が起こり、図示されるように3-アミノプロピルトリエトキシシランが二酸化チタン膜5の表面に化学結合し、固定化される。

10 そして、この3-アミノプロピルトリエトキシシランが表面に固定化された基材6を、脱水処理して得られた無水エタノール、脱水処理して得られた無水トルエン、1 mMのNaOH水溶液、および1 mMのHNO₃水溶液を順次用いて数回洗浄し、最後に超純水で洗浄した。その後、窒素ガスを用いて基材6を乾燥させた。

15 ここで、二酸化チタン膜5の表面に固定化された3-アミノプロピルトリエトキシシランの膜厚を分光エリプソメトリーによって測定した。その結果、かかる膜厚の測定値は 1.1 ± 0.1 nmであった。この測定値は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン一分子の長さ約1.1 nmにほぼ一致する。従って、上記のシランカップリング処理によって、二酸化チタン膜5の表面に単分子層（膜）
20 状に3-アミノプロピルトリエトキシシランが結合している（即ち単分子層吸着されている）ことが認められた。また、断定はしないが、3-アミノプロピルトリエトキシシランは、二酸化チタン膜5の表面に対して法線方向に向かって規則的に二酸化チタン膜5の表面上に配列していると推察し得る。

次いで、0.1 Mのリン酸カリウム緩衝液に重量濃度3.0 %となるようにグルタルアルデヒド（図中の符号12参照）を加えて調製したグルタルアルデヒド
25 溶液中に上記3-アミノプロピルトリエトキシシランが導入された基材6を入れ、室温にて十分に（例えば1～24時間）攪拌した。これにより、図3（c）に示すように、3-アミノプロピルトリエトキシシランの末端のアミノ基にグルタルアルデヒドの一方のアルデヒド基が結合し、架橋分子7が形成される。

次いで、グルタルアルデヒドを含まない 0.1 M リン酸カリウム緩衝液 (pH 7.5) を用いて十分に攪拌洗浄した後、蛋白質である保持物質 8 ~ ここでは HIV (ヒト免疫不全ウイルス) が特異的に結合し得る受容体である T 細胞表面の蛋白成分 CD4 フラグメント ([Cys(Bzl)]⁸⁴-Fragment81-92: シグマアルドリッチ社製品) を使用した ~ を上記リン酸緩衝液に添加し、引き続いて 4℃ で 24 時間攪拌した。これにより、図 3 (d) に示すように、CD4 フラグメント (図中の符号 8 参照) のアミノ基が架橋分子 7 の末端にあるアルデヒド基に結合する。

CD4 フラグメント (以下、単に CD4 という。) を架橋分子 7 に連結した後、濾過して基材 6 を回収し、NaCl 水溶液で洗浄した後、脱水 (乾燥) 処理した。

10 この基材 6 を 1 M のトリス塩酸緩衝液 (pH7.5) 中に入れ、室温で 1 時間おくことにより、残存するグルタルアルデヒドのアルデヒド基を不活化した。

その後、典型的には、図 3 (e) に示すように、架橋部分に対して還元処理を施す。本製造例では、上記基材 6 が浸漬しているトリス塩酸緩衝液に NaBH₄ を添加して、シッフ塩基を還元した。具体的にはアミノアルキルエトキシシラン

15 およびグルタルアルデヒド間の二重結合、および、グルタルアルデヒドおよび CD4 間の二重結合を還元した。これにより、架橋分子 (架橋部分) 7 の安定性を向上させることができる。

以上のようにして、図 1 に模式的に示す構成の光触媒材料 4 を調製した。この光触媒材料 4 は、生化学的或いは生物学的試料中から特定の有害物質 (ここでは

20 CD4 に特異的に結合する HIV) を選択的に不活性化し得る医科学用バイオリアクターとして好適に使用することができる。

次に、図 2 に示す装置 1 の好適な一使用法を説明する。有害物質によって汚染された可能性のある血液、血液成分を分画して得た調製液等の液体試料、または有害物質によって汚染された可能性のある空気等の気体試料を、上記流路 3 に導

25 入する。同時に、図示しない光源から二酸化チタンを励起し得る紫外線をこの装置 1 に照射する。上記のとおり、基材 6 は光透過性であるため、照射された紫外線は基材 6 を通り抜けて光触媒層 5 に達し、そこで二酸化チタンに吸収される。このとき、流路 3 を流れる試料中に含まれる目的の有害物質 2 (ここでは HIV) は、保持物質 8 に選択的に保持され得る。このことにより、目的の有害物質

2 を選択的に光触媒層 5 の近傍に留めおくことができる。そして、保持された有害物質 2 は光触媒作用によって速やかに不活性化され、結果的に試料中から当該有害物質 2 が効率よく除去され得る。具体的には、紫外線で励起された二酸化チタン膜 5 の表面に接触した水分 (H_2O) からヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) が生成され、
5 二酸化チタン膜 5 の近傍で強い酸化反応が生じ得る。また、紫外線で励起された二酸化チタン膜 5 の表面に接触した酸素からスーパーオキシドアニオン ($\cdot O_2^-$) が生成され、二酸化チタン膜 5 の近傍で強い還元反応が生じ得る。かかる酸化反応及び／又は還元反応 (即ち光触媒作用) によって、目的の有害物質を分解することができる。

- 10 従って、本処理装置 1 を使用することによって、処理対象の液体又は気体が浄化され、試料中に有害物質 2 (ここでは HIV) が活性状態で存在することによる被害 (例えば発病) の発生を防止することができる。

上記のようにして作製した光触媒材料 4 について、いくつかの性能評価試験を行った。

15 (試験例 1)

上述の光触媒材料 4 (図 1) を、上面に二酸化チタン膜 5 がくるようにして、図示しない市販の 24 ウェルプレート of the 各ウェル内に配置し、HIV の不活性化処理を行った。

- 一方、培養液 (RPMI-1640 MEDIUM : SIGMA CHEMICAL CO. の製品) 中に、HIV
20 (HIV-1) を添加して、p 24 抗原濃度が 100 ng/ml となる HIV 溶液を調製した。この溶液を $500 \mu\text{l}$ ずつ上記 24 ウェルプレートの各ウェルに注入した。

- その後、かかる 24 ウェルプレートを図示しない振盪培養器に配置し、振盪させながら該ウェルプレートに波長 $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の紫外線を 15、30、
25 45 または 60 分間照射した。なお、光源としては東芝ライテック株式会社製のブラックライト「BLB10」を使用した。このときの基材 6 の表面の二酸化チタン膜 5 に照射される紫外線強度は $350 \pm 20 \mu\text{W/cm}^2$ とした (ミノルタ株式会社製の紫外線測定器「UM-360」を使用した。)。

所定時間の紫外線照射後、24 ウェルプレートの各ウェルから HIV 溶液を回

収した。回収したH I V溶液を宿主細胞であるH 9細胞の培養懸濁液に混和した。この細胞とH I V溶液の混和物を37℃、5%CO₂条件下でインキュベーターにて14日間培養した。次いで、培養液（上清）中のp24抗原量を測定し、上記紫外線照射処理後の残存感染性ウイルス量を間接的に測定した。結果を表4及び図13に示す。

比較のため、上記の処理工程を経て作製した光触媒材料（図1）の他に、基材上に光触媒層のみを形成した同形状の材料（即ち架橋分子及び保持物質を導入していない光触媒材料：表4中に「TiO₂のみ」と記載している）を作製し、同様のH I V不活性化処理を行った。

さらに、上記の処理工程を経て作製した光触媒材料は光触媒層表面に単分子層状に架橋分子が導入されたことを特徴とする光触媒材料（以下「単分子層架橋光触媒材料」と略称する。）であるが、これとは対称的に、架橋分子が直列的に連なって光触媒層表面に単分子層よりも厚く積層された光触媒材料（即ち光触媒層表面にカップリング剤の多分子層吸着が起こっている材料）、具体的にはシランカップリング剤である3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）が二分子以上連結した状態で光触媒層表面に配列されていることを特徴とする光触媒材料（以下「多分子層架橋光触媒材料」と略称する。）を作製し、同様のH I V不活性化処理を行った。かかる多分子層架橋光触媒材料は、以下のようにして作製した。

上述した単分子層架橋光触媒材料を製造する場合と同様の処理を行って、基材の表面に膜厚1～7μmの光触媒層（二酸化チタン膜）を形成した。次に、二酸化チタン膜の表面に架橋分子を導入した。すなわち、3-アミノプロピルトリエトキシシランを含有するトルエン中に基材を入れて混合し、所定の時間還流処理した。この処理によって、基材6の表面に3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）を結合させ、更に過剰なカップリング反応を誘発させてカップリング剤同士を直列的に結合させた（即ち光触媒層表面にAPTESが多分子層吸着した状態を形成した。）。

還流処理終了後、基材を、メタノール等のアルコールおよび0.1Mのリン酸カリウム緩衝液で数回洗浄した。その後、当該緩衝液中に重量濃度3.0%とな

るようにグルタルアルデヒド（図中の符号 12 参照）を加えた。その後は上述した単分子層架橋光触媒材料を製造する場合と同様の処理を行って、目的とする多分子層架橋光触媒材料を得た。得られた多分子層架橋光触媒材料の架橋部分の厚みが単分子層架橋光触媒材料の単分子層状架橋部分よりも厚いことは、原子間力顕微鏡（AFM）による光触媒層の表面分析によって確認した。このことは、光触媒層と保持物質である CD 4 との間の距離が単分子層架橋光触媒材料の場合よりも長いことを意味する。

表 4

| | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|----|----|----|----|-------|
| 紫外線照射時間 | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | (min) |
| TiO ₂ のみ | 100 | 92 | 88 | 85 | 81 | (%) |
| TiO ₂ に複数のAPTESを直列的に固定 | 100 | 65 | 38 | 15 | 0 | (%) |
| TiO ₂ に単分子のAPTESを並列に固定 | 100 | 32 | 8 | 0 | 0 | (%) |

表 4 および図 1 3 に示すように、単分子層架橋光触媒材料は、架橋分子及び保持物質を有さない光触媒材料および多分子層架橋光触媒材料と比較して、紫外線照射時間に対する HIV の不活性化効率が高いことが確かめられた。

単分子層架橋光触媒材料では、架橋分子の厚みが可能な限り薄くなり得るため、二酸化チタン膜への紫外線照射が架橋分子によって阻害され難い。さらに、二酸化チタン膜と CD 4 との間隔が狭い。このため、二酸化チタン膜の近傍で生じる光触媒作用によって CD 4 が保持した HIV を効率よく不活性化（無害化）することができる。また、シランカップリング剤へのグルタルアルデヒドの過剰な結合も抑制され、架橋分子の膜厚を全体に亘ってほぼ均一化することができる。

なお、この試験例では、被処理体である HIV 溶液を光触媒材料に接触させた状態で、光を照射しつつ保持物質（CD 4）に保持された有害物質（HIV）を不活性化する処理が連続的に行われるが、この使用形態に限られない。例えば、先ず、光を照射することなく被処理体を光触媒材料と接触させて有害物質を保持物質に保持させる処理を行う。次いで、被処理体と光触媒材料との接触を終了

- (即ち光触媒材料を被処理体から分離)させてから、当該光触媒材料に光を照射して予め保持物質に保持(捕捉)されている有害物質を不活性化処理を行ってもよい。このような段階的なアプローチでは、光触媒作用によって被処理体中の構成(有効)成分が変性するのを確実に防止し得るとともに、光触媒作用により分解された有害物質の一部(断片)が被処理体に混入することを確実に防止し得る。

(試験例2)

- 円筒形の基材の内面に二酸化チタン膜、架橋分子および保持物質を導入して成る光触媒材料を作製し、上記と同様のHIV不活性化処理を行った。

すなわち、内径(ϕ) 2 mm、厚み0.5 mm、長さ200 mmの光透過性石英ガラス管を基材とし、その内面に市販のTiO₂コーティング液(石原産業株式会社製品:ST-K01)を塗布し、大気雰囲気中にて500℃、30分間保持し、筒状基材の内面に二酸化チタン膜を焼き付けた。

- 次いで、3-アミノプロピルトリエトキシシランを含有するトルエン溶液の蒸気を、予め管状基材に繋いでおいたチューブから当該基材の管内部に送り込み、上記単分子層架橋光触媒材料と同様に、二酸化チタン膜の表面に3-アミノプロピルトリエトキシシランを単分子層状に配列させた。

- 次いで、上記単分子層架橋光触媒材料を作製する場合と同様の洗浄&乾燥処理、さらにグルタルアルデヒド導入処理を行い、管内部に単分子層状に架橋分子を形成した。なお、筒内面に形成された架橋分子が単分子層状であることは、二酸化チタン膜の表面に固定化された3-アミノプロピルトリエトキシシランの膜厚を分光エリプソメトリーによって測定することによって確認した。すなわち、かかる膜厚の測定値は 1.1 ± 0.2 nmであった。

- 次いで、上記単分子層架橋光触媒材料を作製する場合と同様のCD4固定化処理を行い、筒状の光触媒材料を得た。

この筒形状光触媒材料の一端に、滅菌済みディスポーザブルチューブを取り付け、輸液ポンプにて200 ml/h rの速さでHIVを含有する検体(p24抗原濃度が100 ng/mlとなるように調製された液体試料)を筒内に供給した。

このとき、筒形状光触媒材料には、予め培養液(上記の RPMI-1640 MEDIUM)を充填しておき、この石英ガラス管内の二酸化チタン膜およびCD4を常時湿らせておいた。また、この石英ガラス管の流出側には、滅菌済みの採取容器を設置しておいた。輸液ポンプ作動中は、石英ガラス管に波長300nm~400nmの紫外線(紫外線強度: $35.0 \pm 2.0 \mu W/cm^2$)を照射し続けた。光源は試験例1で使用したのと同じブラックライトを使用した。

紫外線照射開始から30分経過後に、採取容器に溜まった液体から500 μ lずつ10種類サンプリングした。その後、それら10サンプルをそれぞれ宿主細胞であるH9細胞の培養懸濁液に混和した。かかる細胞とサンプリング液の混和物を37 $^{\circ}C$ 、5%CO₂条件下でインキュベーターにて14日間培養した。次いで、培養液(上清)中のp24抗原量を測定し、上記紫外線照射処理後の残存感染性ウイルス量を間接的に測定した。その結果、いずれの検体のサンプリング液についてもHIVが不活性化していることが判明した。

このような筒形状の光触媒材料は、容易に製造し得るとともに軽量化及び/又は小型化も簡単に行える。特定の有害物質を不活性化するためのバイオリアクターとして手軽に利用することができる。このため、汎用性が高く実用的な光触媒材料である。

(試験例3)

上記単分子層架橋光触媒材料と多分子層架橋光触媒材料をそれぞれ500 μ lの超純水中に入れ、強度2000 $\mu W/cm^2$ で波長300nm~400nmの紫外線を120分間照射した。その後、超純水から取り出した各材料を、蛋白染色剤であるクマシーブリリアントブルー(CBB)液に浸漬した。

その結果、多分子層架橋光触媒材料は、CBB液に染色されなかったのに対し、単分子層架橋光触媒材料は、CBB液によって染色された。このことは、比較的強い紫外線が照射されても、単分子層架橋光触媒材料の光触媒層(二酸化チタン膜)の表面からCD4が離脱しないことを示唆している。また、単分子層架橋光触媒材料では、光触媒層の表面に架橋分子が単分子層状に密に配列され得る結果、高密度にCD4を光触媒層の表面に保持し得ることを示唆している。

上記の製造工程で製造された単分子層架橋光触媒材料は、図 1 に示すように、二酸化チタン膜 5 の表面に 3-アミノプロピルトリエトキシシランによる単分子膜が形成されるが、3-アミノプロピルトリエトキシシランと二酸化チタン膜 5 とは、Si-O 結合すなわち無機的な結合で結ばれている。このため、架橋分子 7 が受ける二酸化チタン膜 5 による光触媒作用の影響が少なく、二酸化チタン膜 5 からの架橋分子及び CD 4 の離脱が起こらなかったものと推察し得る。

(試験例 4)

上記単分子層架橋光触媒材料および多分子層架橋光触媒材料を作製する場合に採用した常圧 CVD 法における成膜時間を適宜変更することにより、二酸化チタン膜の膜厚がどのように制御し得るかを検討した。

すなわち、上述した常圧 CVD 法において二酸化チタン膜の成膜時間を、0.5 ～ 7.5 分の間で変化させた。

表 5

| 成膜時間 [min] | 二酸化チタンの膜厚 [μm] |
|------------|-----------------------------|
| 0.5 | 0.1 |
| 1.0 | 0.6 |
| 1.5 | 0.9 |
| 2.0 | 1.3 |
| 2.5 | 1.6 |
| 3.0 | 1.7 |
| 3.5 | 2.2 |
| 4.0 | 2.3 |
| 4.5 | 2.9 |
| 5.0 | 3.8 |
| 6.0 | 4.4 |
| 7.5 | 5.0 |

表 5 および図 4 に示すように、成膜時間と二酸化チタン膜の膜厚との間には、比例関係が成り立つことが確認できた。

(試験例 5)

次に、二酸化チタン膜の膜厚と紫外線吸収率との関係について試験した。すなわち、試験例 4 と同様の処理を行い、上記シート形状のシリカガラス製基材 6 (図 2 参照) の一方の表面に種々の膜厚の光触媒層 (二酸化チタン膜) を形成した。そして、二酸化チタン膜が成膜されていない側すなわち非コート面側から紫外線を照射し、基材及び光触媒層を透過する紫外線の強度を測定して基材 6 の紫外線吸収率を求めた。なお、紫外線の光源としては上述の東芝ライテック株式会社製ブラックライトを使用し、ミノルタ株式会社製の紫外線強度計 (UM-10: 測定部、UM-360: 受光部) を使用して紫外線の強度を測定した。結果を表 6 及び図 5 に示す。

表 6

| 二酸化チタンの膜厚 [μm] | 紫外線吸収率 [%] |
|-----------------------------|------------|
| 0 | 5.0 |
| 0.1 | 80.6 |
| 0.6 | 88.0 |
| 0.9 | 92.4 |
| 1.3 | 93.8 |
| 1.6 | 96.5 |
| 1.7 | 96.6 |
| 2.2 | 97.4 |
| 2.3 | 98.1 |
| 2.9 | 98.2 |
| 3.8 | 99.6 |
| 4.4 | 99.7 |
| 5.0 | 99.8 |

表 6 および図 5 に示すように、二酸化チタン膜の膜厚が厚くなると紫外線吸収率が僅かに上昇した。二酸化チタン膜の膜厚が $3.8 \mu\text{m}$ 以上の場合には、紫外線吸収率が 99% 以上 (即ち透過率 1% 以下) であることが確認された。

この結果から明らかなように、二酸化チタン膜の膜厚をあまり薄くすると紫外線吸収率が下がりすぎて光触媒作用が十分に得られない虞がある。また、基材と光触媒層を透過した比較的高強度の紫外線により、被処理体である血漿成分など

が変性してしまう可能性もある。このため、これらの不具合を回避するため、紫外線吸収率が90%以上（透過率10%以下）となるような膜厚の光触媒層（二酸化チタン膜）を形成するのが適当であり、紫外線吸収率が99%以上（透過率1%以下）となるような膜厚の光触媒層（二酸化チタン膜）を形成するのが好ましい。

（試験例6）

次に、光触媒材料が有する二酸化チタン膜の膜厚と有害物質として大腸菌を対象とした抗菌性との関係について試験した。なお、この試験は、試験例5で作製した種々の膜厚の光触媒層（二酸化チタン膜）を有する光触媒材料を用いて行った。すなわち、図6に示すように、菌数が約 $10^5/\text{ml}$ となるように有害物質2に相当する大腸菌(*E. Coli K-12*)が添加された容量1.0mlの生理食塩水14を、ポリプロピレン製のペトリ皿15（内径15mm）に入れた。そして、このペトリ皿15内に、上述したいずれかの膜厚の光触媒材料4を光触媒層（二酸化チタン膜）5が上向きになるようにして入れた。その後すぐにペトリ皿15を振盪させながら、基材6の非コート面側から、ブラックライト（上述の東芝ライナック株式会社製品）を用いて $400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射した。

このとき、紫外線の照射時間を0、30、60または120分とした。紫外線照射終了後、各大腸菌懸濁液を通常のBHI培地に接種し、37℃、16時間ほどインキュベーター内で培養した。その後、大腸菌の菌数をカウントした。このとき、紫外線照射処理0分の試料の菌数に対する各試料の菌数の割合を各試料の生菌率（%）とした。従って、 $100 - \text{生菌率}(\%) = \text{減菌率即ち殺菌率}(\%)$ である。結果を表7及び図7に示す。

表 7

| 二酸化チタンの膜厚 〔 μm 〕 | 紫外線照射時間〔min〕 | | | |
|--------------------------------|--------------|-------|------|------|
| | 生菌率〔%〕 | | | |
| | 0 | 30 | 60 | 120 |
| 0 | 100.0 | 100.0 | 70.7 | 66.3 |
| 0.1 | 100.0 | 77.5 | 57.3 | 22.5 |
| 0.9 | 100.0 | 86.7 | 38.3 | 5.8 |
| 1.7 | 100.0 | 82.3 | 49.2 | 0.8 |
| 2.9 | 100.0 | 72.5 | 59.4 | 1.0 |
| 3.8 | 100.0 | 73.6 | 25.9 | 0.9 |
| 4.4 | 100.0 | 46.4 | 29.0 | 0.7 |
| 5.0 | 100.0 | 7.8 | 18.9 | 0.0 |

10

表 7 及び図 7 に示すように、二酸化チタン膜の膜厚が $0.9 \mu\text{m}$ 以上で滅菌率について良好な結果を得た。また、光触媒材料に $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線を 2 時間以上照射することにより、大腸菌が完全に死滅することが確認できた。また、光触媒材料の二酸化チタン膜の膜厚が $1.7 \mu\text{m}$ 以上の場合には、99% 以上の高い滅菌率を示すことが確認できた。

15

(試験例 7)

次に、光触媒材料が有する二酸化チタン膜の膜厚と有害物質として HIV を対象とした抗 HIV 活性との関係について試験した。なお、この試験は、試験例 5 で作製した種々の膜厚の光触媒層（二酸化チタン膜）を有する光触媒材料を用いて行った。すなわち、試験例 6 と同様に、p24 抗原濃度が $50 \text{ ng}/\text{ml}$ となるように有害物質 2 に相当する HIV が添加された容量 1.0 ml の血清 14 を、ポリプロピレン製のペトリ皿 15（内径 15 mm ）に入れた（図 6 参照）。そして、このペトリ皿 15 内に、上述したいずれかの膜厚の光触媒材料 4 を光触媒層（二酸化チタン膜）5 が上向きになるようにして入れた。その後すぐにペトリ皿 15 を振盪させながら、基材 6 の非コート面側から、ブラックライト（上述の東芝ライナック株式会社製品）を用いて $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射した。このとき、紫外線の照射時間を 30 分とした。紫外線照射終了後、各血清を用いて、HIV の感染受容体である CD4 及び CCR5 を発現させた HeLa

20

25

細胞を 37℃、5%CO₂ の条件で 3 日間培養した。なお、HeLa 細胞は、HIV のプロモーターに誘導される β -gal の発現機構をもっており、感染によって細胞内で β -ガラクトシダーゼが産生される。従って、培養後に X-gal を添加することにより細胞が青色を呈する。この青色に発色した細胞数を数えることにより、間接的にウイルス感染量が定量できる。結果を図 8 に示す。このグラフでは、二酸化チタンの膜厚が 0 μ m (即ち光触媒層を含まない材料) である材料で処理した供試液の HIV 量に対する各供試液の HIV 量の割合をパーセンテージ (%) で示している。

このグラフから明らかなように、上述の試験例 6 における大腸菌の場合と同様、ここで用いた光触媒材料が HIV に対して抗ウイルス活性すなわち抗 HIV 活性を示すことが確認できた。また、光触媒材料の二酸化チタン膜の膜厚を制御した結果、この二酸化チタン膜の膜厚が 5.0 μ m 程度のときに最も効果的に抗 HIV 性を示すことが確認できた。

15 (試験例 8)

次に、二酸化チタン膜の表面に架橋分子を介して保持物質を結合させて作製した光触媒材料を用いて選択的な抗 HIV 活性を試験した。この試験では、試験例 5 で作製した種々の膜厚の光触媒層 (二酸化チタン膜) を有する光触媒材料に対してさらに上述した多分子層架橋光触媒材料と同様の製造プロセスを行い、二酸化チタン膜の表面に架橋分子及び保持物質 (CD4) を形成した材料を使用した。

まず、図 9 に示すように、所定の膜厚の二酸化チタン膜 5 の表面に保持物質 8 (CD4) を結合させた直径 15 mm 厚さ 0.5 mm の円盤形状の光触媒材料 4 を、光触媒層 (二酸化チタン膜) 5 が上向きになるようにしてペトリ皿 15 (内径 15 mm) に入れた。このペトリ皿 15 に、p24 抗原濃度が 50 ng/ml となるように HIV 量が調整された血清を、二酸化チタン膜 5 の表面から深さ 2 mm 程度になるまで添加した。さらに非凝固剤であるヘパリンが添加されている血漿を約 3.53 μ l 添加した。そして、ペトリ皿 15 を振盪させながら、基材 6 の非コート面側から、ブラックライト (上述の東芝ライナック株式会社製品) を用いて 400 μ W/cm² の強度の紫外線を照射した。このとき、紫外線の照

射時間を30分とした。紫外線照射終了後、各供試液を用いて、HIVの感染受容体であるCD4及びCCR5を発現させたHeLa細胞を37℃、5%CO₂の条件で3日間培養した。その結果を図10に示す。このグラフでは、二酸化チタンの膜厚が0μm（即ち光触媒層を含まない材料）である材料で処理した供試液のHIV量に対する各供試液のHIV量の割合をパーセンテージ（%）で示している。横軸の各膜厚の部分から上方に延びる各一对のバーのうち、左側の濃い色のバーが架橋分子及び保持物質を含まない光触媒材料についての結果を示しており、右側の白抜きバーが架橋分子及び保持物質を導入した光触媒材料についての結果を示している。

このグラフから明らかなように、二酸化チタン膜の表面に保持物質を結合させない場合と比べ、保持物質を導入することによって著しく抗HIV活性を向上させ得ることが確かめられた。これは、HIVが供試液から選択的に光触媒材料の保持物質に保持され、この保持されたHIVが二酸化チタン膜の奏する光触媒作用により不活性化さらには分解されたことを示している。また、二酸化チタン膜の膜厚を適宜異ならせることで光触媒材料の抗HIV活性が調整し得ることが認められた。特に、二酸化チタン膜の膜厚が1μm以上（例えば1～7μm）、特に好ましくは3μm以上（例えば3～7μm）、さらに好ましくは5μm以上（例えば5～7μm）の場合に、高い抗HIV活性を示し得ることが確認された。

さらに、保持物質を導入した光触媒材料を用いて行った試験に関して、試験前と試験後におけるアルブミン（血漿成分）量の変動を、生化学的手法としてのELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) 法を用いて分析した。その結果を図11に示す。このグラフでは、紫外線照射処理前の供試液に含まれるアルブミン量に対して紫外線照射処理後の供試液に残存するアルブミン量の割合（残存率）をパーセンテージ（%）で示している。

このグラフから明らかなように、使用した光触媒材料の二酸化チタン膜の膜厚が0.1μmと薄い場合には、供試液に含まれる血漿成分（アルブミン）は紫外線照射によって変性した。しかし、使用した光触媒材料の二酸化チタン膜の膜厚が厚くなるほど血漿成分（アルブミン）の紫外線照射による変性の度合いが小さくなり、膜厚が5.0μmと厚い場合には血漿成分は紫外線照射によって実質的に

変性しなかった。このことは、二酸化チタン膜は高い紫外線吸収率を有するため、膜厚を厚くすることにより血漿成分を分解する紫外線が供試液自体に強度に照射されることを防止することができることを示している。また、保持物質（CD 4）を導入することによって二酸化チタン膜に血漿成分が直接接触する頻度を低減させ得る。

（試験例 9）

次に、基材に対する光触媒層（二酸化チタン膜）の付着強度（剥がれに対する抵抗性）に及ぼす二酸化チタン膜の膜厚の影響を J I S K S 5 0 0 （塗料一般試験方法 8.5.3）のクロス（X）カットテープ法に準じる試験を行って評価した。

すなわち、図 1 2 に示すように、幅 1 5 0 mm × 横 7 0 mm × 厚さ 0. 5 mm のシリカガラス製基材 6 の表面に上記試験例 4 と同様の処理を行って常圧 C V D 法によって種々の膜厚の二酸化チタン膜 5 を形成した光触媒材料 4 を作製した。その二酸化チタン膜 5 の表面に、一般的なセロハン粘着テープ 1 7 を貼り付けた。

次いで、このセロハン粘着テープ 1 7 の表面に 3 0 度で交差する長さ 4 0 mm の X 状の切り傷（X カット） 1 3 を図示しないカッティングナイフで付けた。次いで、このセロハン粘着テープ 1 7 の表面にさらに別体のセロハン粘着テープ 1 7 を貼り付けた。その後、このセロハン粘着テープ 1 7 を剥がし、基材 6 に対する二酸化チタン膜 5 の付着性を測定した。結果を表 8 に示す。評価点数は J I S に準じる。評価点数が 1 0 である光触媒材料は、二酸化チタン膜が全く剥がれなかったことを示している。

表 8

| 二酸化チタンの膜厚 [μm] | 評価点数 |
|-----------------------------|------|
| 1 | 10 |
| 2 | 10 |
| 3 | 10 |
| 4 | 10 |
| 5 | 10 |
| 6 | 10 |
| 7 | 4 |
| 8 | 2 |
| 9 | 0 |
| 10 | 0 |

- 15 この表に示すように、膜厚が6 μm 以下の二酸化チタン膜は、シリカガラス製
 基材に対して剥れが生じなかった。このことは、二酸化チタン膜が十分に基材表
 面に蒸着されていることを示している。従って、付着強度の観点からは、シリカ
 ガラス製基材の表面に形成する光触媒層（ここでは二酸化チタン等の遷移金属酸
 化物から成る膜）の厚さは1～7 μm 程度が好ましく、1～6 μm 程度が特に好
 20 ましい。

次に、本発明によって提供される光触媒処理装置（液体又は気体の被処理物か
 ら所定の生物学的有害物質を不活性化するためのバイオリアクター）として好適
 ないくつかの実施形態を図面を参照しつつ説明する。

25

先ず、図14～図17を参照しつつ、互いに離間されて配設されている少なく
 とも一对の平板状光透過性基材を有し、それら基材間に形成される間隙を処理対
 象物たる流体を供給する流路として利用し、さらに当該流路に配設される壁材を
 有することを特徴とする装置101について説明する。

図14に示すように、この光触媒処理装置（リアクター）101は、液体または気体である処理対象物を光触媒で処理するための複数（ここでは3つ）の処理ユニット102a, 102b, 102cを備えている。これらユニット102a, 102b, 102cは、中空直方体形状の容器（ケーシング）142内に互いに
5 連結された状態（連結の様子は後述する。）で收容されている。

図15および図16に示すように、これら処理ユニット102a, 102b, 102cのそれぞれは、中空で細長の直方体状ユニット本体（容器）であるポリカーボネート等の合成樹脂製カラム104を備えている。このカラム104の互いに対向する両側面には、矩形状の開口部105a, 105bが形成されている。
10 これら開口部105a, 105bは、基材に相当する矩形平板（シート）形状の透光板106a, 106bによってそれぞれ閉塞されている。これら透光板106a, 106bは、透光板106a, 106bそれぞれの幅広面が平行となる位置関係で互いに平行に離間されて配設されている。なお、透光板106a, 106bは、紫外線を高率に透過させ得る材質（ここでは石英ガラス）で構成されて
15 いる。

互いに平行に配置されて対をなす透光板106a, 106bそれぞれの内面の略全域には、処理対象の流体に混入または混入するおそれのある有害物質を保持して不活性化するための光触媒材料107が形成されている。

かかる光触媒材料（光触媒層）107は、透光板106a, 106bそれぞれの
20 の内面のほぼ全域に亘って成膜（コート）された二酸化チタン膜と該二酸化チタン膜の表面に形成された架橋分子と、その架橋分子を介して二酸化チタン膜に連結する保持物質（ここではCD4）とを有する。この光触媒材料は基材の形状を除いて上述の単分子層架橋光触媒材料（図1及び図2参照）と同様の構成であり、同様の製造プロセスによって製造し得る。重複した説明は省略する。

25 一方、各処理ユニット102a, 102b, 102cのカラム104に装着された一対の透光板106a, 106bの間には、合成樹脂製であり略矩形平板形状の壁材114が配置されている。この壁材114は、その表面の広がる方向がカラム104の長手方向と一致する状態（即ち透光板106a, 106bの内面と該壁材の表面が相互に平行となる状態）で配置されている。この壁材114は

間仕切板として機能する。すなわち、この間仕切板（壁材）１１４は、カラム１０４に装着された一対の透光板１０６ａ、１０６ｂの間（間隙部分）に配設されており、後述する紫外線ランプ１３３ａ、１３３ｂからの光を遮断し得る光不透過性である。

- 5 また、間仕切板（壁材）１１４の長手方向における両端部は、カラム１０４内における長手方向の両端部に密閉性（少なくとも液体が隙間から漏れない程度のシール性能）を保った状態で接続されている。さらに、この間仕切板１１４の長手方向における一方の端部には、カラム１０４に装着された一対の透光板１０６
- 10 ａ、１０６ｂの間に形成される間隙のうちの該間仕切板１１４を挟んで一方の側（即ち一方の透光板１０６ａと間仕切板１１４との間）から他方の側（即ち他方の透光板１０６ｂと間仕切板１１４との間）へ流体を流通可能な状態にするために連通孔１１５が設けられている。この結果、連通孔１１５は、一方の透光板１
- 15 ０６ａと間仕切板１１４との間から他方の透光板１０６ｂと間仕切板１１４との間へと流路を連通させる。
- 20 各処理ユニット１０２ａ、１０２ｂ、１０２ｃにおいて、一方の透光板１０６
- 25 ａと間仕切板１１４との間に位置するカラム１０４上端部には、かかる透光板１０６
- aと間仕切板１１４との間隙に処理対象の流体を流入させるための複数（例えば３つ）の流入口１２１
- a、１２１b、１２１cが設けられている。これら流入口１２１
- a、１２１b、１２１cは、カラム４の幅方向に沿った状態で等間隔に配列してカラム上端部に形成されている。これら流入口１２１
- a、１２１b、１２１cには、テーパ形状の流入管１２３
- a、１２３b、１２３cが取り付けられている。該流入管１２３
- a、１２３b、１２３cには、細長い円筒状の輸液チューブ１２２（送液管）の一端が液漏れしないシールされた状態で接続されている。この輸液チューブ１２２は、ポリアミド系合成樹脂等の可撓性を有する素材から成形される。人工透析等の医療機器において広く利用されている素材のチューブが好適である。

 また、各処理ユニット１０２

 a、１０２b、１０２cにおいて、上記流入口

 121a、121b、121cが形成されていない他方の透光板106bと間仕切板114との間に位置するカラム104上端部には、かかる透光板106bと間

仕切板 114 との間隙から流体を流出させるための複数（例えば 3 つ）の流出口 124a, 124c が設けられている。これら流出口 124a, 124c は、カラム 104 の幅方向に沿った状態で等間隔に配列してカラム上端部に形成されている。これら流出口 124a, 124c には、テーパ形状の流出管 125a, 125c が取り付けられている。該流出管 125a, 125c には、上記輸液チューブ 122（送液管）の一端が液漏れしないシールされた状態で接続されている。

5 以上の構成の結果、流入管 123a, 123b, 123c に接続した輸液チューブ 122 から一方の透光板 106a と間仕切板 114 との間に流入した処理対象の流体は、かかる透光板 106a と間仕切板 114 との間を流れ、連通孔 115 を通過して、他方の透光板 106b と間仕切板 114 との間へと流れる。さらに、この透光板 106b と間仕切板 114 との間を流れて流出管 125a, 125c を介して輸液チューブ 122 に流出される。

10

また、各処理ユニット 102a, 102b, 102c において、カラム 104 の厚さ（幅）方向における側面（即ち一方の透光板 106a に面する面）には、透光板 106a を透過させつつ二酸化チタン膜 108 に紫外線を照射するための光源ユニットである紫外線ランプユニット 131 が取り付けられている。

15

図 17 に示すように、この紫外線ランプユニット 131 は、矩形枠状の合成樹脂製の枠体 132 を備えている。この枠体 132 の長手方向における外寸法は、カラム 104 の長手方向における外寸法より短い。なお、枠体 132 の長手方向における内寸法は、透光板 106a, 106b の長手寸法と同等かそれよりも長いことが好ましい。枠体 132 の幅方向における外寸法は、カラム 104 の幅方向における外寸法に略等しい。枠体 132 の幅方向における内寸法は、透光板 106a, 106b の幅寸法より長い。

20

この枠体 132 の長手方向における両端内縁の間には、紫外線などの光を照射する光源として複数（例えば 2 つ）の円筒状紫外線ランプ 133a, 133b が枠の上端に橋渡しされた状態で取り付けられている。すなわち、図 17 に示すように、これら紫外線ランプ 133a, 133b それぞれの両端部は枠体 132 の長手方向における両端内縁にそれぞれ電氣的に接続されている。そして、これら紫外線ランプ 133a, 133b は、枠体 132 の幅方向に並列に離間されて

25

(間隔をおいて) 配設されている。

5 なお、この装置 101 に使用する紫外線ランプ 133a, 133b としては、波長 300nm~400nm の光を発するブラックライト、ピーク波長が 254nm 近辺である紫外光を発する低圧水銀ランプ (例えば株式会社ノリタケカンパニーリミテド製の HL ランプ) 等が好適である。ピーク波長が約 600nm の可視光である蛍光ランプ等も使用し得る。

10 また、この処理装置 101 には、紫外線ランプ 133a, 133b からの放熱によって各処理ユニット 102a, 102b, 102c 内を通過する流体の温度が上昇するのを防止するため、冷却手段 (冷却ユニット) 141 が備えられている。この冷却ユニット 141 は、容器 142 と、外気を容器 142 内に導入する送風手段として当該容器 142 の一部を開口して設けられたファン 143 とから実質的に構成されている。図 14 に示すように、このファン 143 は、容器 142 内の紫外線ランプ 133a, 133b と透光板 106a, 106b との間を効率良く冷却用空気が通過できるように配置されている。すなわち、ファン 143
15 は、各処理ユニット 102a, 102b, 102c を容器 142 内に收容させた状態で、これら各処理ユニット 102a, 102b, 102c の側面方向 (即ちシート形状透光板 106a, 106b の端面方向) に位置している。また、容器 142 の一側面であってファン 143 と対向する面には、このファン 143 によって容器 142 内へ送風した空気を外部に排気するための排気口 144 が開口されている。本実施形態に係る装置においては、スリット状の排気口 144 が複数
20 (8箇所) 設けられている。なお、容器 142 内の所定位置に各処理ユニット 102a, 102b, 102c を收容したとき、ファン 143 が設置されている方向からみて、各排気口 144 は、各処理ユニット 102a, 102b, 102c の紫外線ランプ 133a, 133b と透光板 106a, 106b との間に位置する
25 ように形成されている (図 14 参照)。

次に、以上の構成の本実施形態に係る処理装置 101 の組立について説明する。まず、第 1 の処理ユニット 102a の紫外線ランプユニット 131 が取り付けられていない側に、第 2 の処理ユニット 102b の紫外線ランプユニット 131 が取り付けられている側を接触させて接続する。また、この第 2 の処理ユニット 1

02bの紫外線ランプユニット131が取り付けられていない側に、第3の処理ユニット102cの紫外線ランプユニット131が取り付けられている側を接触させて接続する。次いで、この第3の処理ユニット102cの紫外線ランプユニット131が取り付けられていない側にも、同形状の紫外線ランプユニット131を接触させて接続する。

次いで、図14に示すように、第1の処理ユニット102aの流出管125aと第2の処理ユニット102bの流入管123aとの間を輸液チューブ122（テルモ株式会社製品）で連結する。同様に、第2の処理ユニット102bの流出管125aと第3の処理ユニット102cの流入管123aとの間を輸液チューブ122で連結する。この結果、計3つの処理ユニット102a、102b、102cの流路（即ち対をなす透光板106a、106b間の間隙）が直列に連結される。そして、各紫外線ランプユニット131に装備される紫外線ランプ133a、133bの外表面から最も近接する処理ユニット102a、102b、102cの透光板106a、106bまでの距離が約10mmとなるように設定する。各処理ユニット102a、102b、102cの透光板106a、106bの外表面での紫外線ランプ133a、133bによる紫外線強度を測定したところ、 $3000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ （上記ミノルタ株式会社製の紫外線強度計による測定結果）であった。

そして、流路が直列に接続された3つの処理ユニット102a、102b、102c及び紫外線ランプユニット131を上記ファン143の設けられている容器（ケーシング）142内に設置することにより、本実施形態に係る処理装置（リアクター）101が構築される。

次に、この装置（リアクター）101の好適な一使用形態を説明する。図18に、この装置101を組み込んで構築した血液処理システムを示す。図示しない人体の静脈等から採取した血液試料が輸液チューブ151に供給される。このチューブ151にはポンプ153および圧力測定器（又は流量計）152が接続されており、チューブ151内を流れる血液試料（流体）の圧力又は流量を測定しながらポンプ153を操作し、輸液チューブ151内を流れる血液試料（流体）の圧力（流量）が調整され得る。このポンプ153を操作して所定の圧力（流

量)の血液が血漿分離器154に供給される。オペレーターはこの血液の分離前後の圧力を測定しながら、血漿分離器154において血液試料を血漿成分と血球成分とに分画する。

そして、血漿分離器154にて分離された血漿は、上記と同様のポンプ156
5 および圧力測定器(又は流量計)155の使用によって、所定の圧力(流量)に調整されて本実施形態に係る光触媒処理装置101に導入される。

すなわち、処理装置101の各紫外線ランプ133a, 133bが点灯し、冷却ユニット141のファン143が作動した状態で、チューブ151と連結した第1の処理ユニット102aの流入管123a, 123b, 123cを介して当
10 該処理ユニット102a内の流路(即ち対をなす二つの透光板106a, 106bのうちの一方の透光板106aと間仕切板114との間隙)に血漿が供給される。該供給された血漿は、連通孔115を通過して間仕切板114を隔てた反対側の流路(即ち対をなす二つの透光板106a, 106bのうちの他方の透光板106bと間仕切板114との間隙)に流れ、流出管125a, 125cから輸
15 液チューブ122及び第2の処理ユニット102bの流入管123a, 123b, 123cを介して当該処理ユニット102b内の流路に供給される(図14参照)。そして第1の処理ユニット102aと同様にユニット内の流路を流れて流出管125a, 125cから輸液チューブ122に送り出される。続いて、第3の処理ユニット102cの流入管123a, 123b, 123cを介して当該処
20 理ユニット102c内の流路に供給される(図14参照)。そして第1及び第2の処理ユニット102a, 102bと同様にユニット内の流路を流れ、流出管125a, 125cに接続した輸液チューブ157を通して装置101外に排出される。

以上のようにして、装置101内の3つのユニット102a, 102b, 10
25 2cを通る間に、血漿中の特定の有害物質(ここではCD4に特異的に結合するHIV由来の物質)が保持物質(CD4)に保持される。また、紫外線ランプ133a, 133bから透光板106a, 106bを通過して光触媒層(二酸化チタン膜)に照射された紫外線によって、当該保持された有害物質が不活性化される。

こうして本実施形態に係る装置 101 で処理された血漿は、さらに、輸液チューブ 157 を介してフィルタ 158 へと送られる。このフィルタ 158 は、血漿中に含まれる異物（例えば透光板から剥離した保持物質）が濾過される。

5 フィルタ 158 を通った血漿は、加温器を通して所定の温度に加温されるとともに、上記分画された血球成分と混合されて輸液チューブ 163 を介して目的の供給先へと送られる。なお、上記と同様のポンプ 161 および圧力測定器（又は流量計）159 の使用によって、輸液チューブ 163 を流れる血漿及び血球（即ち有害物質の除去および不活性化処理後の血液試料）を所定の圧力（流量）に調整し得る。

10 以上に説明したように、本処理システムを用いると、例えば、人体の静脈から採取した血液を分画して得た血漿から有害物質を分離及び不活性化し、その処理後の血漿を血球成分とともに再び人体の静脈へ戻すことができる。

本実施形態に係る処理装置 101 を使用して、上記試験例 2 と同様の手順で HIV 不活性化処理を行った。但し、HIV を含有する溶液（液体試料）の p24 15 抗原濃度は 50 ng/ml とし、輸液ポンプ（テルモ株式会社製品）にて 100 ml/hr の速さで処理装置内に HIV 溶液を供給した。紫外線照射開始から 30 分経過後に、採取容器に溜まった液体から $500 \mu\text{l}$ ずつサンプリングした 10 種類のサンプルについて、上記試験例 2 と同様の評価を行った結果、いずれのサンプルも HIV が不活性化されていた。

20 以上に詳述したように、本実施形態の処理装置 101 では、各処理ユニット 102a, 102b, 102c の透光板 106a, 106b 間に紫外線ランプユニット 131 を近接して配置し、さらに両側に位置する第 1 及び第 3 の処理ユニット 102a, 102c の両外側にも紫外線ランプユニット 131 を近接して配置したので、これら複数の紫外線ランプユニット 131 の有する複数の紫外線ランプ 133a, 133b を点灯させることにより、これら紫外線ランプ 133a, 25 133b に近接する透光板 106a, 106b に形成された二酸化チタン膜に紫外線ランプからの光が均一に照射される。このため、各処理ユニット 102a, 102b, 102c の二酸化チタン膜による光触媒処理を効率良く行い得る。また、この処理装置 101 は透光板 106a, 106b が薄い平板（シート）形状

であるので、処理ユニットを複数連結しても装置自体をコンパクトに保つことができる。

また、各処理ユニット102a, 102b, 102cの間仕切板114が光を透過しないため、処理ユニット内の流路を流れる血液や血漿等の処理対象物に紫外線ランプ133a, 133bからの光（特に有害な紫外線）が過度に照射されない。従って、紫外線ランプ133a, 133bからの光によって処理対象物に含まれる成分（例えば血液成分および血漿成分）の変性を抑止し得る。

さらに、各処理ユニット102a, 102b, 102cの流出管125a, 125cと流入管123a, 123b, 123cとをそれぞれ輸液チューブ122で接続したため、コンパクトな装置にかかわらず流体を処理する流路を比較的長く確保することができる。このため、処理装置に導入した流体中の有害物質をより確実に光触媒層上の保持物質に保持し得、二酸化チタン膜の光触媒機能による不活性化率を向上することができる。

さらに、図14に示すように、各処理ユニット102a, 102b, 102cの上端部にカラム104の幅方向に亘って等間隔に離して複数の流入管123a, 123b, 123cおよび流出管125a, 125cを設けたので、これら流入管123a, 123b, 123cからカラム104内に流体が流入される際に生じ得る乱流や流出管125a, 125cを介して外部へ流出される際に生じ得る乱流をそれぞれ防止し得る。このため、各処理ユニット102a, 102b, 102cに連続して供給される処理対象物をより均等に且つ確実に処理し得る。

また、上述した位置に排気口144を設けたのでファン143による送風によって効率良く各紫外線ランプ133a, 133bを冷却することができる。

なお、図14～図17に示す装置101では、流体が各ユニットを連続して流れるように3つの処理ユニット102a, 102b, 102cを直列状に接続したが、処理する対象物に応じて複数の処理ユニット102a, 102b, 102cを並列に配置してもよい。いくつかの処理ユニット102a, 102b, 102cを並列に接続した場合には、これら処理ユニットを直列式に接続した場合に比べ、所定時間当りの処理流体量をより多くできる。

また、装置101を構成する処理ユニット102a, 102b, 102cは3

つに限られず、より多数の処理ユニットを直列状または並列状に必要な応じて設けるとよい。

また、冷却ユニット 141 は、紫外線ランプ 133a, 133b からの放熱による処理対象物（特に血液等の熱変性し易い試料）の不適切な加温を防止できる
5 ものであればどのような構成であってもよい。

次に、図 19～図 20 を参照しつつ、内面が光反射性を有する容器と、その容器内に配設された光透過性を有する基材であってその内部に処理対象の流体が流通し得る流路が構成される筒状の基材と、光源とを有することを特徴とする装置
10 201 について説明する。

図 19 に示すように、この光触媒処理装置（リアクター）201 は、円盤状の取付台 202 と、下端から上端に向けて徐々に縮径した円筒状の容器（ケーシング）に相当するカバー 207 とを備えている。この取付台 202 の外周面には、処理対象である流体（液体又は気体）を外部から流入させる円筒状の流入管 20
15 3 が突設されている。さらに、流入管 203 に対向した取付台 202 の外周面には、流体を外部へと流出させる流出管 205 が突設されている。また、これら流入管 203 および流出管 205 それぞれの設置位置よりも上側の取付台 202 の外周面には、この取付台 202 の外周面の周方向に沿ったねじ溝部 206 が形成されている。このねじ溝部 206 には、カバー 207 の下端部の内周面に形成されたねじ溝部 208 が螺合される。このカバー 207 は、好ましくはステンレス
20 或いはポリカーボネート等の合成樹脂から成形される。このカバー 207 の上端面および側面それぞれの内側は、銀 (Ag) などの金属にてめっきが施され、鏡面加工された鏡面部 209 が形成されている。この鏡面部 209 は紫外線を好適に反射させることができる。

また、カバー 207 には、このカバー 207 内を冷却させる冷却手段である冷却ユニット 210 が設けられている。この冷却ユニット 210 は、カバー 207
25 の上端面の中心域に開口形成され、カバー 207 の軸方向に一致した軸方向を有する排気口 211 を備えている。この排気口 211 には、カバー 207 内の空気を外部へ排気させる送風部に相当するファン 212 が取り付けられている。

さらにカバー 207 におけるねじ溝部 208 より上側の周面部の下端域には、ファン 212 の駆動に伴って外部からカバー 207 内に空気を導入する通気口に相当する矩形状の複数の空気取入孔 213 が開口形成されている。これら空気取入孔 213 は、カバー 207 の外周面に沿って等間隔に間隔を設けて形成されている。典型的には、カバー 207 の外周面の全域に設けられている。

この結果、取付台 202 のねじ溝部 206 にカバー 207 のねじ溝部 208 を螺合させた状態でファン 212 を作動させると、外部の空気がカバー 207 の各空気取入孔 213 からカバー 207 の内部へ吸気される。同時に、カバー 207 内部の空気が上記排気口 211 から外部へと排気される。したがって、これら排気口 211、ファン 212 および空気取入孔 213 により、カバー 207 内の温度上昇を抑制、すなわち、カバー 207 内を冷却することができる。

取付台 202 の上面における中央域には、軸方向を鉛直方向に向けた状態で略円柱状の光源 214 が取り付けられている。この光源 214 の外径寸法は、取付台 202 の外径寸法より径小であるとともに、カバー 207 の上端域における内径寸法より径小である。また、この光源 214 の軸方向に沿った高さ寸法は、取付台 202 のねじ溝部 206 にカバー 207 のねじ溝部 208 を螺合させた状態のときにカバー 207 内部に配設され得るように規定される。

かかる光源 214 は、複数の図示しない紫外線ランプによって構成されている。好適なランプとして、波長 300 nm ~ 400 nm の光を発するブラックライト (例えば株式会社東芝製のランプ「FL6BL-B」)、ピーク波長が 254 nm 近辺である紫外光を発する低圧水銀ランプ等が好適である。ピーク波長が約 600 nm の可視光である蛍光ランプ等も使用し得る。なお、可視光から赤外線以上の長波長の光では、二酸化チタン等の光触媒が光励起されず、逆に波長が短すぎると光により処理対象の流体の構成成分が変性したり光触媒材料が損傷するおそれがあることから、可視光から紫外線の領域における略 150 nm 以上略 600 nm 以下にピーク波長を有する紫外線ランプが好適である。

さらに、図 20 に示すように、カバー 207 の内部であって取付台 202 の上面に設置された光源 214 の外周域には、石英ガラス等の紫外線を比較的良好に透過する光透過性材料から細長円筒状に成形された複数 (例えば 10 本) のカラ

- ム（基材に相当する）215a～215jが軸方向を鉛直方向に向けた状態で着脱可能に取り付けられている。各カラム215a～215jの内周面の略全域には、処理対象の流体に混入または混入するおそれのある有害物質を保持して不活性化するための光触媒材料が形成されている。かかる光触媒材料（光触媒層）は、
- 5 各カラム215a～215jの内周面のほぼ全域に亘って成膜（コート）された二酸化チタン膜と該二酸化チタン膜の表面に形成された架橋分子と、その架橋分子を介して二酸化チタン膜に連結する保持物質（ここではCD4）とを有する。この光触媒材料は基材の形状を除いて上述の単分子層架橋光触媒材料（図1及び図2参照）と同様の構成であり、同様の製造プロセスによって製造し得る。
- 10 例えば、石英ガラスから内径2mm、外径4mmおよび長さ150mmのカラム215a～215jを常法により作製する。そして、チタニウムテトライソプロポキシドをエタノールに濃度0.5mol/lとなるように溶解させた後、このチタニウムテトライソプロポキシドに対してモル比が1：2となるようにジエタノールアミンを加えて混合し均一の溶液とする。さらに、チタニウムテトライ
- 15 ソプロポキシドの等モル量の蒸留水を添加して十分に攪拌し、二酸化チタン膜を形成するためのコーティング液とする。

このコーティング液をカラム215a～215jの一端から吸引して内部に導入し、カラム215a～215jの内周面のみにコーティング液を付着させる。次いでカラム215a～215jを100℃で乾燥させた後、大気雰囲気中で

20 00℃で1時間焼成する。これにより、カラム215a～215jの内周面にアナターゼ型の二酸化チタンから成る薄膜（薄膜X線回折法による測定で二酸化チタンの構造が解析し得る）を形成することができる。その後、上述の単分子層架橋光触媒材料（図1及び図2参照）を製造する場合と同様の製造プロセスによって二酸化チタン膜の表面に架橋分子及び保持物質（例えばCD4）を導入するこ

25 とができる。重複した説明は省略する。

上記のようにして得られたカラム215a～215jは、図示しない治具に図示しないクリップによって着脱可能に取り付けられており、この治具は取付台202に脱着が容易な方法で固定されている。これらカラム215a～215jは、光源214の周方向に沿って、互いに等間隔に間をあけて光源214から等間隔

離れた位置、例えば 15 mm 程度離れた位置にそれぞれ配置されている。この結果、これらカラム 215 a, 215 b, ..., 215 j は、光源 214 の外周域を覆った又は光源 214 を囲んだ状態で配置されている。

5 一つのカラム 215 a の下端部は、取付台 202 の流入管 203 の内側の端部に、配液管としての可撓性を有する細長円筒状の輸液チューブ 216 を介して連通接続されている。この輸液チューブ 216 は、ポリアミド系合成樹脂等の可撓性を有する素材から成形される。人工透析等の医療機器において広く利用されている素材のチューブが好適である。

10 一方、このカラム 215 a の反対側の端部（ここでは上端部）は、このカラム 215 a に隣接したカラム 215 b の上端部に輸液チューブ 216 を介して連通接続されている。同様に、図 20 に示すように、光源 214 の周囲にある全てのカラム 215 a ~ 215 j が繋がって一続きの流路が形成されるように、隣接する二つのカラムの端部と端部が輸液チューブ 216 を介して連通接続されている。而して、一つのカラム 215 j の一端部（即ち輸液チューブ 216 を介して次々に連結したカラム列の一方の端部）は、流出管 205 の内側の端部に同様の輸液チューブ 216 を介して連通接続されている。

このように、これらカラム 215 a ~ 215 j は、互いに直列に接続されており、流入管 203 から流入された流体は、すべてのカラム 215 a ~ 215 j の内部（即ち流路）を順次通過した後、流出管 205 から排出される。

20 上記構成の処理装置 201 は、上記図 14 に示す処理装置 101 と同様の用途に使用することができる。例えば、図 18 に示す血液処理システムに関して、符合 101 で示す上述の装置 101 に代えて上記構成の処理装置 201 を同様に用いることができる。すなわち、流入管 203 から本装置 201 に血漿を供給すると、各カラム 215 a ~ 215 j 内を通過する際に各カラム 215 a ~ 215 j
25 の内周面に設けられた保持物質によって、血漿中に含まれる有害物質が吸着（結合）され保持される。そして、光源 214 からカラムを構成する石英ガラスを通過して光触媒層（二酸化チタン膜）に照射された紫外線によって、当該保持された有害物質が不活性化される。

本実施形態に係る処理装置 201 を使用して、上記試験例 2 と同様の手順で H

I V不活性化処理を行った。但し、H I Vを含有する溶液（液体試料）のp 2 4
抗原濃度は5 0 n g / m lとし、輸液ポンプ（テルモ株式会社製品）にて1 0 0
m l / h rの速さで処理装置2 0 1内にH I V溶液を供給した。紫外線照射開始
から3 0分経過後に、流出管2 0 5から排出され、図示しない採取容器に溜まった
5 液体から5 0 0 μ lずつサンプリングした1 0種類のサンプルについて、上記
試験例2と同様の評価を行った結果、いずれのサンプルもH I Vが不活性化されて
いた。

次に、本処理装置2 0 1の冷却効率について調べた。まず、計6本のカラム2
1 5 a ~ 2 1 5 fを光源2 1 4の外周域に等間隔で配置した。そして、これらカ
10 ラム2 1 5 a ~ 2 1 5 fを、上述したように輸液チューブ（テルモ株式会社製）2
1 6を用いて直列に接続した。光源2 1 4の紫外線ランプとしてはブラックライ
トを採用し、このブラックライトの外表面から各カラム2 1 5 a ~ 2 1 5 fの外
表面までの距離は1 5 m mとした。このとき、各カラム2 1 5 a ~ 2 1 5 fの外
表面での紫外線強度を測定したところ、1 2 0 0 μ W / c m²であった（上述の
15 ミノルタ株式会社製紫外線強度計による測定結果）。なお、カバー2 0 7はポリ
カーボネート製のものを用い、カバー2 0 7の内側面は、上述のように銀めっき
を施して鏡面部とした。

そして、カバー2 0 7の上端域の排気口2 1 1（図1 9）に小型のファン2 1
2を取り付けた結果、このカバー2 0 7の下端域の空気取入孔2 1 3から外気が
20 順調にカバー2 0 7内に流入され、ブラックライトのフィラメントからの発熱に
よるカバー2 0 7の温度上昇が抑制された。例えば、外気温度が2 5℃の場合、
上記紫外線強度を保つようにブラックライトを1時間点灯させても、カバー2 0
7内の温度を3 2℃以下に保つことができた。

以上に詳述したように、本実施形態の処理装置2 0 1では、カバー2 0 7の内
25 側面を鏡面加工したことにより、光源2 1 4からの光が、各カラム2 1 5 a ~ 2
1 5 jを透過して二酸化チタン膜に直接照射されるとともに、カバー2 0 7の内
側面にて反射された光も各カラム2 1 5 a ~ 2 1 5 jを透過して二酸化チタン膜
（光触媒層）に照射される。この結果、光源2 1 4の各紫外線ランプからの光の
ほとんどを各カラム2 1 5 a ~ 2 1 5 jの二酸化チタン膜に照射し得る。従って、

光源 2 1 4 からの光の照射量を少なくでき、光源 2 1 4 からの発熱量を少なくできる。

また、複数のカラム 2 1 5 a ~ 2 1 5 j によって光源 2 1 4 の外周域を覆う或いは囲うこととし、且つ、各カラム 2 1 5 a ~ 2 1 5 j から光源 2 1 4 までの距離をほぼ等しくしたことにより、各カラム 2 1 5 a ~ 2 1 5 j 内の二酸化チタン膜それぞれに効率良くより均一に光源 2 1 4 からの光を照射することができる。このため、各カラム 2 1 5 a ~ 2 1 5 j の二酸化チタン膜による光触媒処理を効率良く行い得る。

また、各カラム 2 1 5 a ~ 2 1 5 j の内面のほぼ全域に二酸化チタン膜を成膜したので、二酸化チタン膜が光源からの光（特に紫外線）を吸収して、流路内に光を透過させ難い。従って、光源 2 1 4 の紫外線ランプからの光によって処理対象物に含まれる成分（例えば血液成分および血漿成分）の変性を抑止し得る。

さらに、各カラム 2 1 5 a ~ 2 1 5 j を輸液チューブ 2 1 6 で直列に接続したため、コンパクトな装置にかかわらず流体を処理する流路及び処理時間を比較的長く確保することができる。このため、処理装置に導入した流体中の有害物質をより確実に光触媒層上の保持物質に保持し得、二酸化チタン膜の光触媒機能による不活性化率を向上することができる。また、この処理装置 2 0 1 は光触媒材料を形成するための基材が細長いチューブ形状であるので、装置自体をコンパクトに保つことができる。

また、この装置 2 0 1 では、カバー 2 0 7 の上端域に設けた排気口 2 1 1 にファン 2 1 2 を取り付け、このカバー 2 0 7 の下端域に空気取入孔 2 1 3 を開口したので、ファン 2 1 2 の駆動で外気が空気取入孔 2 1 3 からカバー 2 0 7 内へと吸気された後、排気口 2 1 1 から外部へと排気される。ここで、光源 2 1 4 の各紫外線ランプからの放熱にて加熱された空気は、比重が小さくなることによりカバー 2 0 7 内において上層域へと自然に移動する。そして加熱されカバー 2 0 7 内を上昇した空気は、カバー 2 0 7 の上端の排気口 2 1 1 から外部へと排気される。本装置 2 0 1 では、このような簡単な構成で効率良くカバー（容器） 2 0 7 内の冷却を実現し得る。

なお、図 1 9 ~ 図 2 0 に示す装置 2 0 1 では、計 1 0 本のカラム 2 1 5 a ~ 2

15 j を輸液チューブ 216 により直列に接続したが、処理する対象物に応じて複数の同形状のカラムを並列に配置してもよい。いくつかのカラムを並列に接続した場合には、これらカラムを直列式に接続した場合に比べ、所定時間当りの処理流体量をより多くできる。

- 5 また、装置 201 を構成する処理ユニット（筒状カラム）215 a ～ 215 j は図示されるような 10 本に限られず、より多数のカラムを直列状または並列状に必要なに応じて設けるとよい。

- 10 また、冷却手段（ユニット）210 は、光源 214 からの放熱による処理対象物（特に血液等の熱変性し易い試料）の不適切な加温を防止できるものであればどのような構成であってもよい。

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、本発明の特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

- 15 また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

請求の範囲

1. 特定の生物学的有害物質を選択的に保持する保持特異性を有する保持物質と、
前記保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触
5 媒と、
前記保持物質を前記光触媒に連結させる架橋分子であって該光触媒の表面に単
分子層状に配列される架橋分子と、
を備える、処理対象の液体又は気体に含まれ得る特定の生物学的有害物質を選択
的に不活性化するのに用いられる光触媒材料。
- 10 2. 前記架橋分子は無機的な共有結合によって前記光触媒の表面に結合されてい
る、請求の範囲第1項に記載の材料。
3. 光触媒の表面に、前記架橋分子から構成される厚さ1～2 nmの層が形成さ
れている、請求の範囲第1項に記載の材料。
4. 光が透過可能な基材を有し、該基材の表面に前記光触媒が厚さ1～7 μ mの
15 膜状に形成されている、請求の範囲第1項に記載の材料。
5. 前記膜状に形成された光触媒層における波長250～400 nmの紫外線の
透過率が1%以下である、請求の範囲第4項に記載の材料。
6. 処理対象の液体又は気体に含まれ得る特定の生物学的有害物質を選択的に不
活性化するのに用いられる光触媒材料を製造する方法であって、
20 前記有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒を用意する工程と、
前記光触媒の表面に単分子層状に架橋分子を配置する工程と、
前記架橋分子に、特定の有害物質を選択的に保持する保持特異性を有する保持
物質を結合する工程と、
を包含する方法。
- 25 7. 光が透過可能な基材を用意し、該基材の表面に厚さ1～7 μ mの光触媒層を
形成する、請求の範囲第6項に記載の方法。
8. 前記光触媒層をCVD法によって形成する、請求の範囲第7項に記載の方法。
9. 前記光触媒層は、該光触媒層における波長250～400 nmの紫外線の透
過率が1%以下となるように形成される、請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 前記光触媒の表面に単分子層状に架橋分子を配置する工程において、カップリング剤を含有する蒸気中に該光触媒を曝して該光触媒の表面に該カップリング剤を結合させる処理が行われる、請求の範囲第6項～第9項のいずれか一項に記載の方法。

- 5 11. 前記カップリング剤として、アルコキシ基を有するシランカップリング剤が使用される、請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 処理対象の液体又は気体に含まれる特定の生物学的有害物質を選択的に不活性化する方法であって、

請求の範囲第1項の光触媒材料を用意する工程と、

- 10 前記材料の少なくとも前記保持物質を含む部分に、処理対象物である液体又は気体を接触させる工程と、

前記材料の少なくとも前記光触媒を含む部分に光触媒反応を起こし得る光を照射する工程と、

を包含する方法。

- 15 13. 処理対象の液体又は気体に含まれる特定の生物学的有害物質を光触媒によって処理する装置であって、

請求の範囲第1項に記載の光触媒材料と、

前記光触媒材料に前記有害物質を含む液体又は気体を供給する流路と、

前記光触媒材料の少なくとも前記光触媒を含む部分に光触媒反応を起こし得る

- 20 光を照射する光源と、

を備える装置。

14. 処理対象の液体又は気体に含まれる特定の生物学的有害物質を光触媒によって処理する装置であって、

互いに離間されて配設されている少なくとも一対の光透過性基材と、

- 25 特定の生物学的有害物質を選択的に保持する保持特異性を有する保持物質及び該保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒を備える材料であって、前記対をなす基材の対向面に配置された材料と、

前記対をなす基材間に配設される壁材であって、前記対をなす基材間に形成される隙間のうちの該壁材を挟んで一方の側から他方の側へ流体を流通可能な状態

に設けられた壁材と、

前記対をなす基材間に形成される間隙に処理対象の液体又は気体を流入させる流入口であって、これら対をなす基材の一方と前記壁材との間に形成された流入口と、

- 5 前記間隙から外部に前記液体又は気体を流出させる流出口であって、これら対をなす基材の他方と前記壁材との間に形成された流出口と、

光触媒反応を起こし得る光を、前記基材を透過させて前記材料の少なくとも光触媒を含む部分に照射する光源と、
を備える装置。

- 10 15. 前記壁材は実質的に光を透過させないように形成されている、請求の範囲第14項に記載の装置。

16. 前記流入口は前記壁材を挟んで二分された前記基材間の間隙のうちの一方の側の一端に複数設けられており、前記流出口は該二分された間隙のうちの他方の側の一端に複数設けられている、請求の範囲第14項に記載の装置。

- 15 17. 液体又は気体中に含まれる特定の生物学的有害物質を光触媒によって処理するための装置であって、

内面が光反射性を有する容器と、

前記容器内に配設された光透過性を有する基材であってその内部に処理対象の液体または気体が流通し得る流路が構成される基材と、

- 20 前記基材の内側に配置された材料であって、特定の生物学的有害物質を選択的に保持し得る保持特異性を有する保持物質と該保持物質に保持された有害物質を光触媒作用によって不活性化し得る光触媒とを備える材料と、

光触媒反応を起こし得る光を、前記基材を透過させて前記材料の少なくとも光触媒を含む部分に照射する光源と、

- 25 を備える装置。

18. 前記光源は前記容器内に配設され、前記基材は該光源に近接して複数設けられている、請求の範囲第17項に記載の装置。

19. 前記複数の基材は、処理対象の液体または気体が流通可能な状態で直列に接続されている、請求の範囲第18項に記載の装置。

20. 前記材料に含まれる保持物質は、架橋分子を介して前記光触媒の表面に連結されている、請求の範囲第14項又は第17項に記載の装置。

21. 前記光源からの放熱を抑制する冷却手段をさらに備えている、請求の範囲第13項又は第14項又は第17項に記載の装置。

- 5 22. 前記冷却手段として前記光源に冷却用のガスを送風する送風器を備える、請求の範囲第21項に記載の装置。

FIG. 1

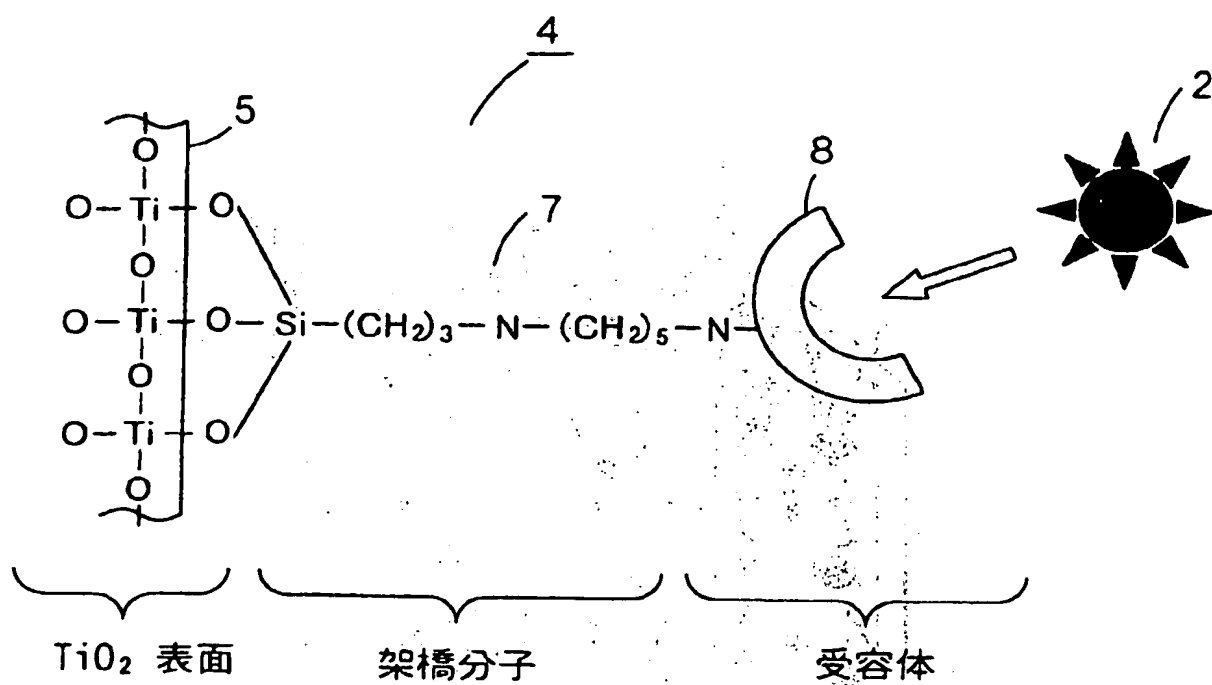
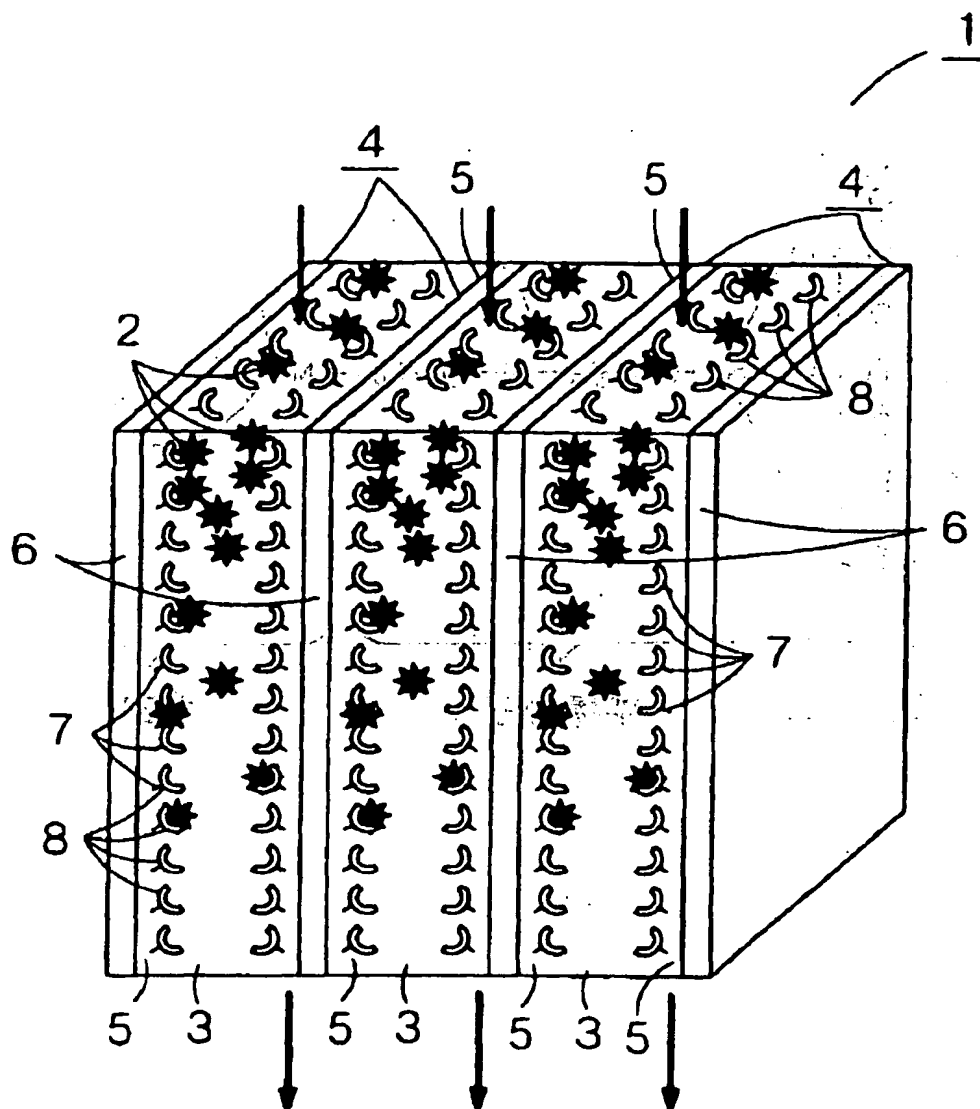
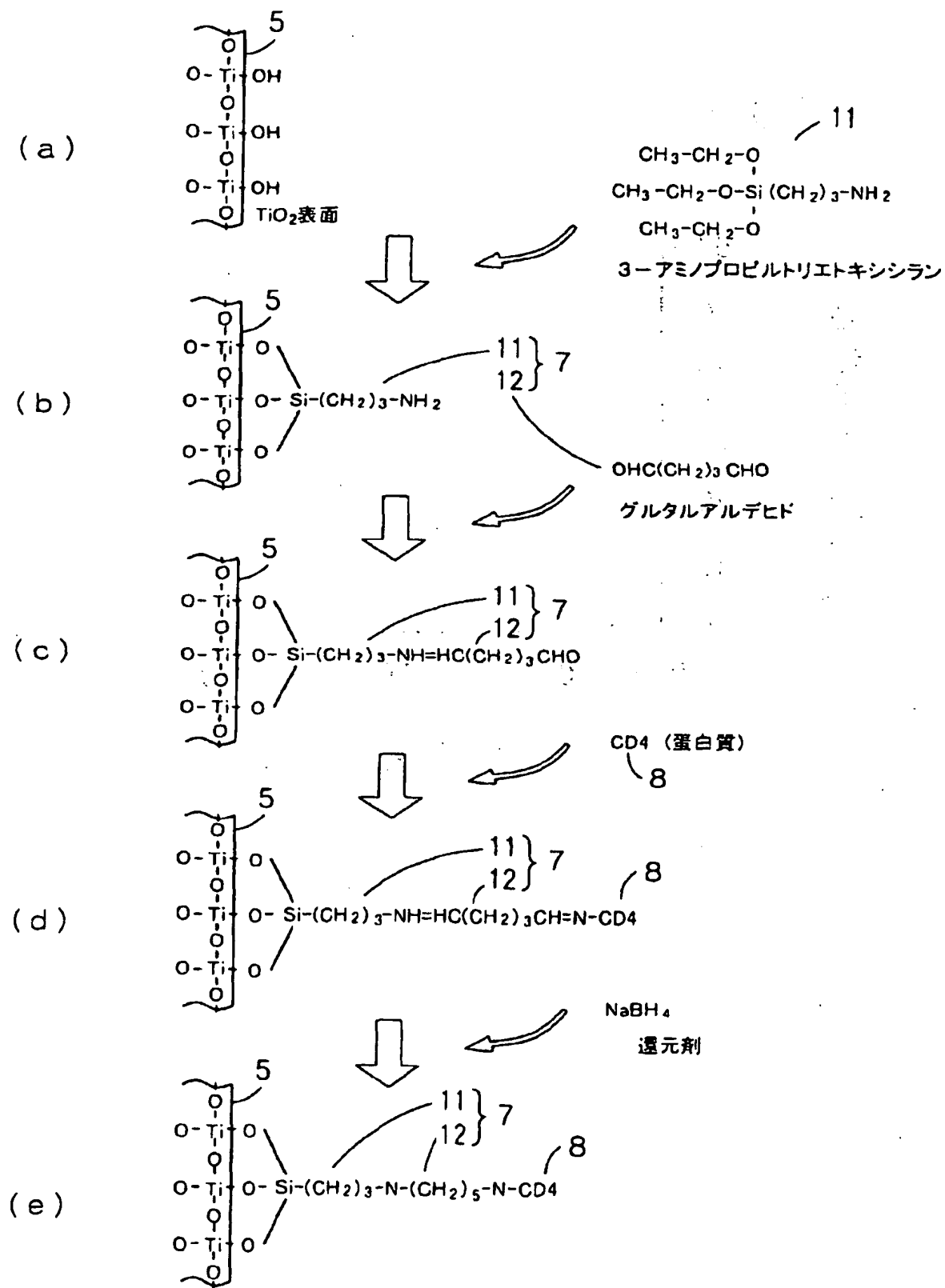


FIG. 2



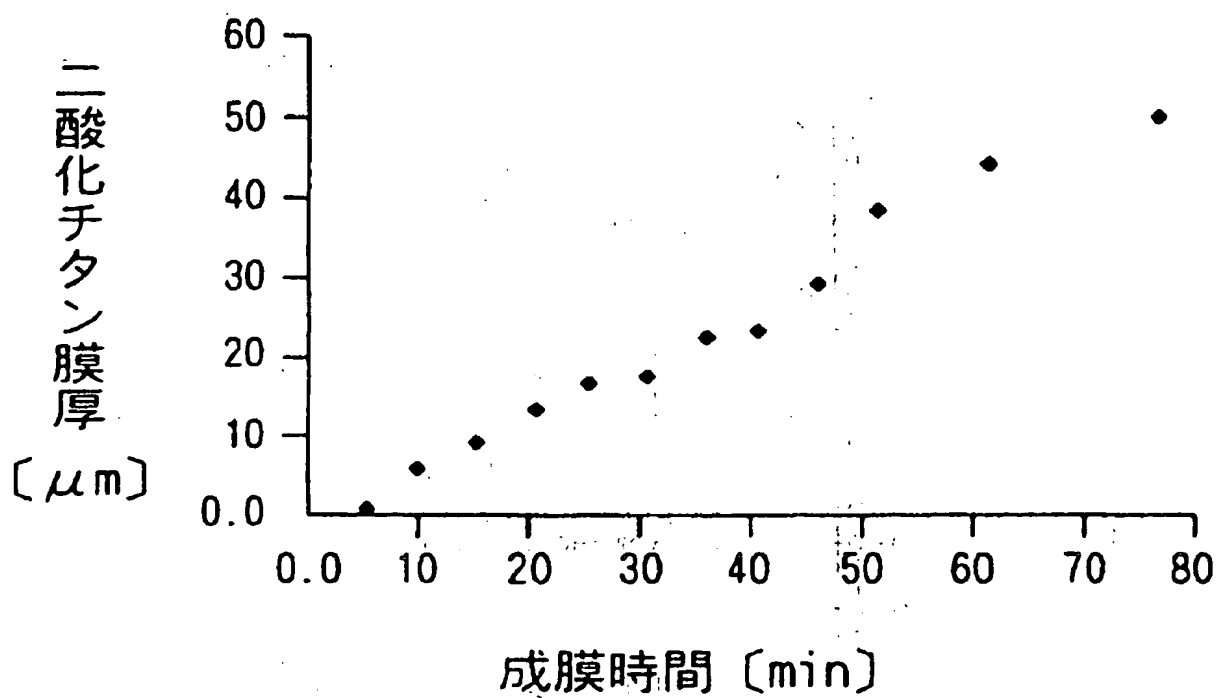
3/20

FIG. 3



4/20

FIG. 4



5/20

FIG. 5

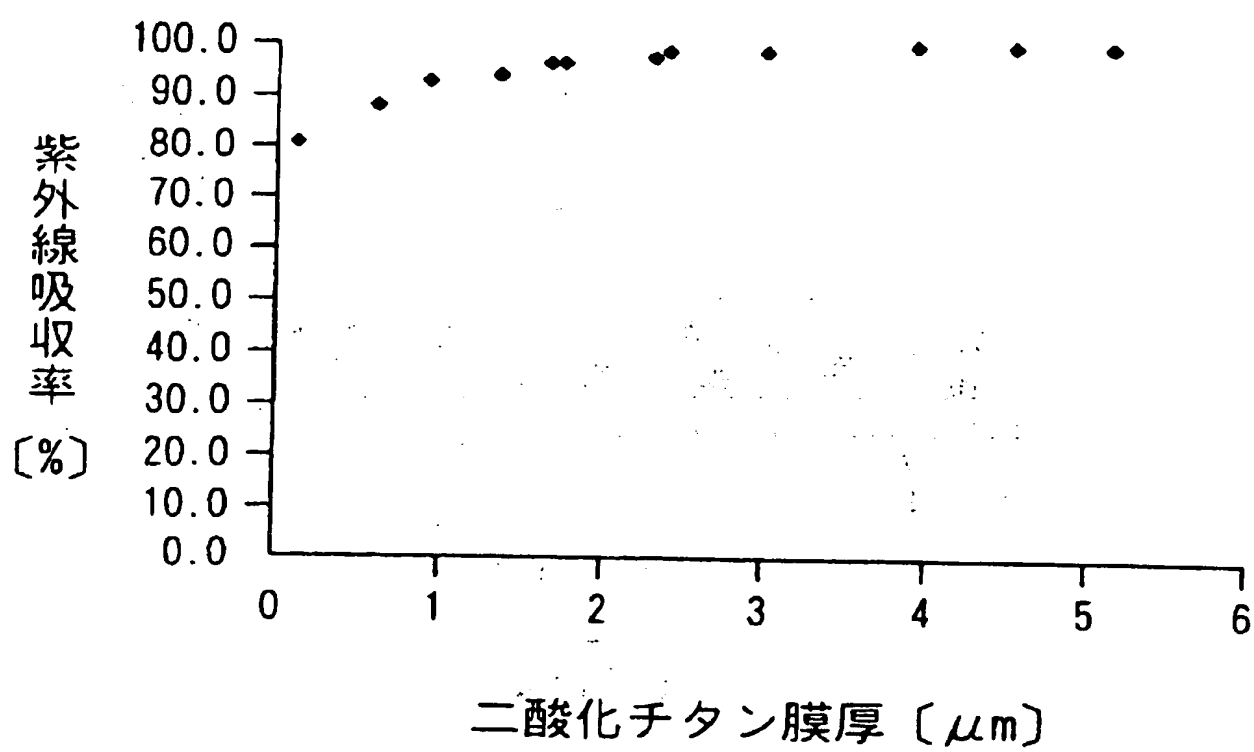
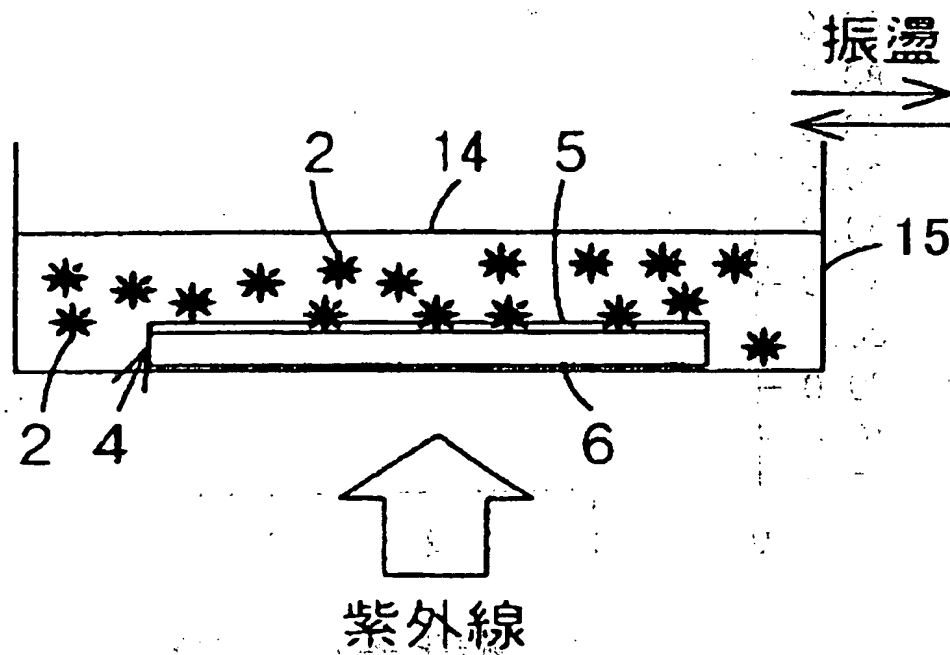
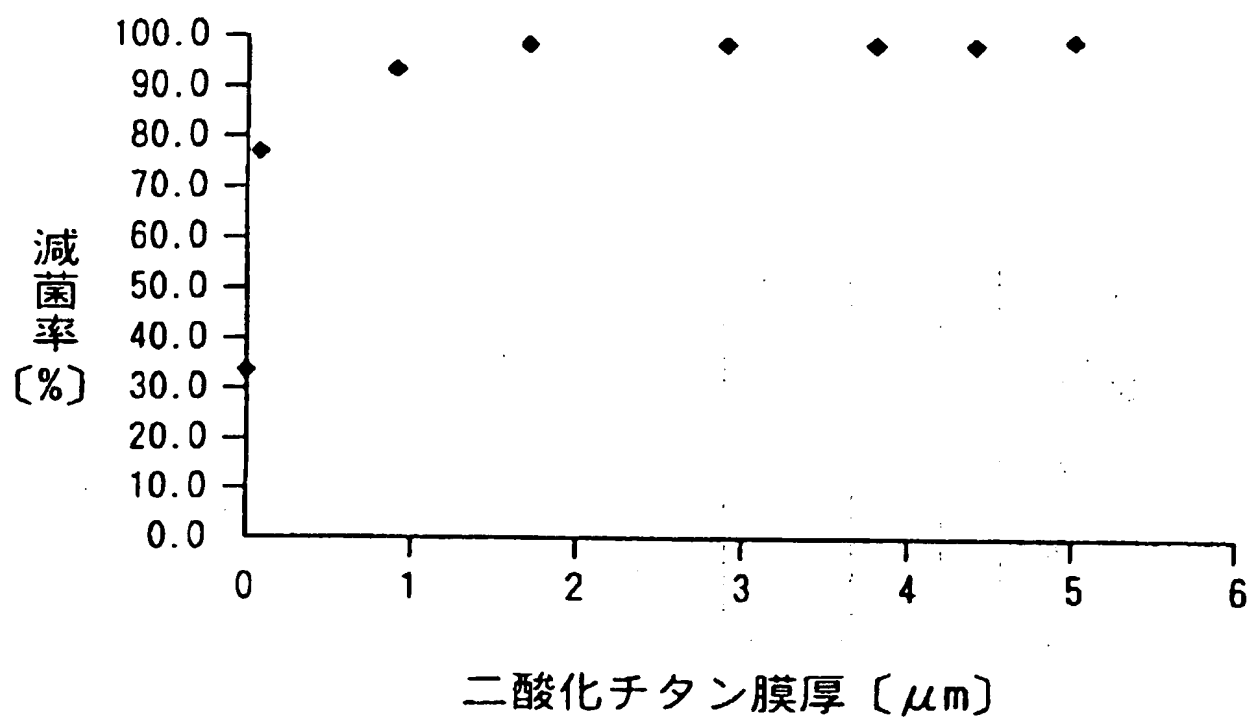


FIG. 6



7/20

FIG. 7



8/20

FIG. 8

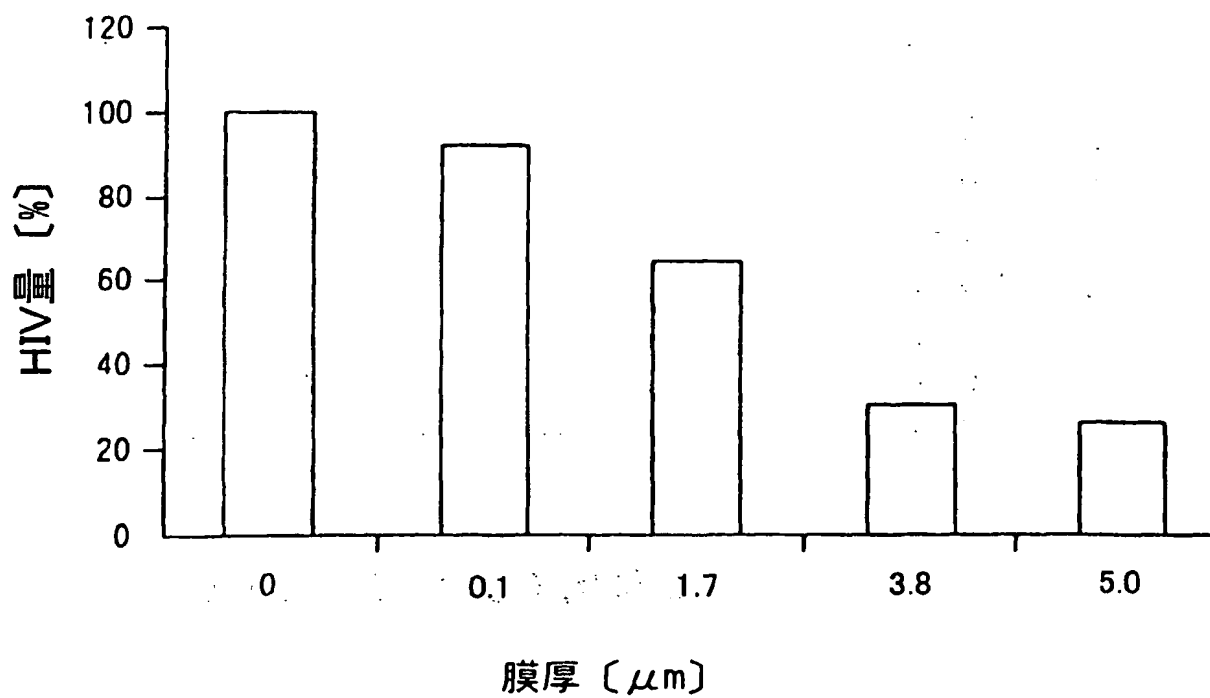
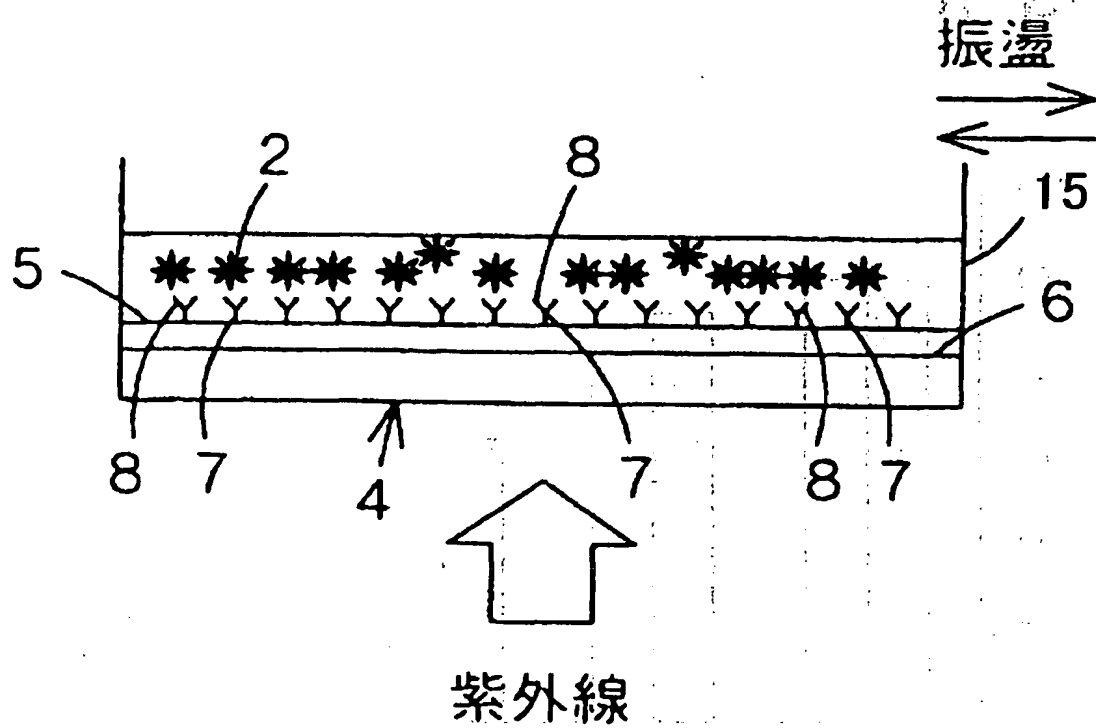
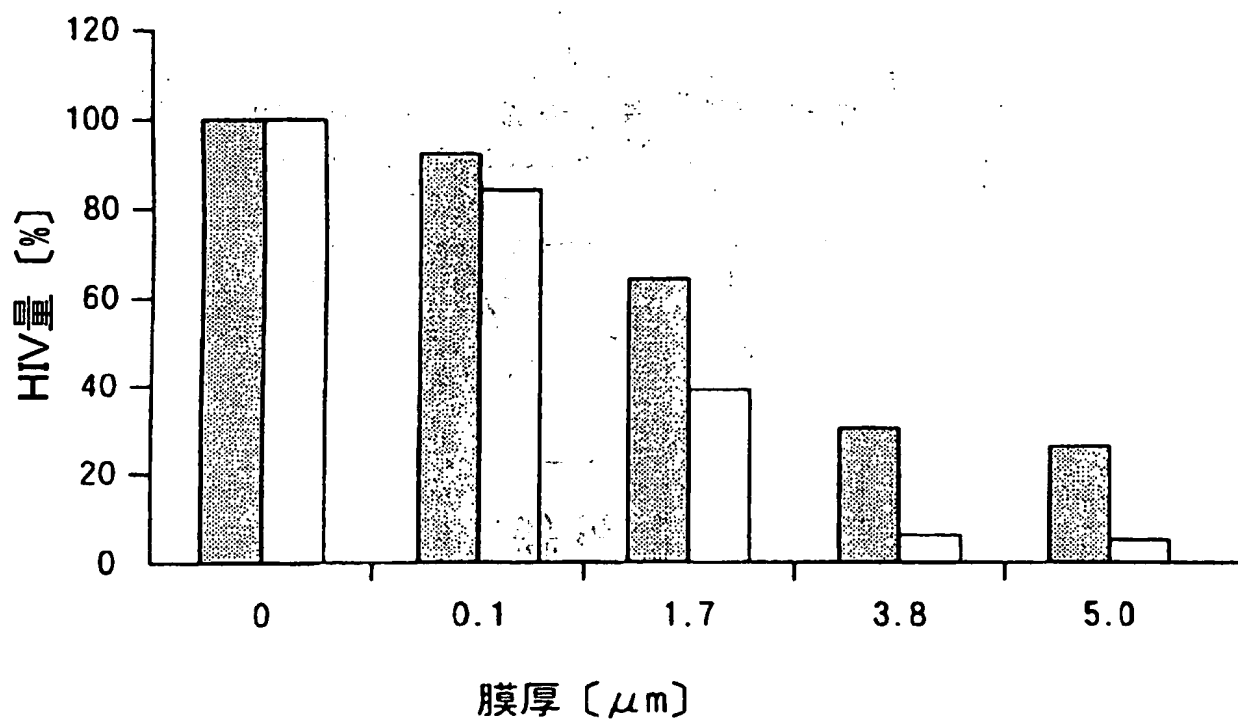


FIG. 9



10/20

FIG. 10



11/20

FIG. 11

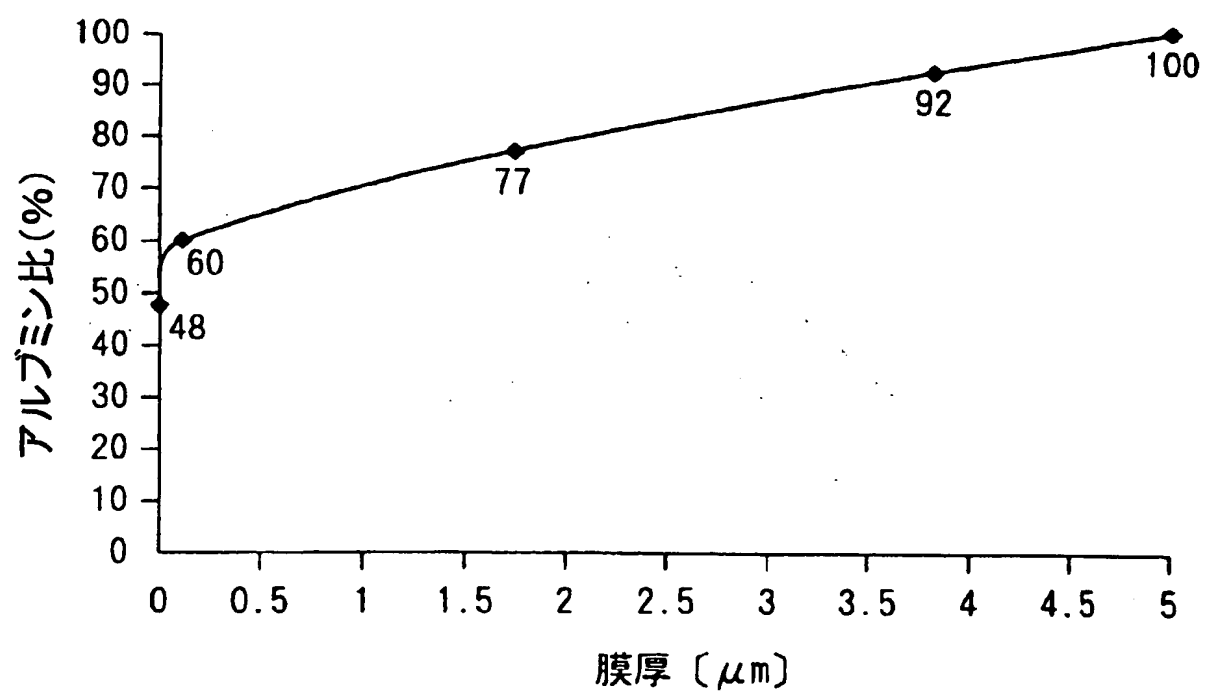
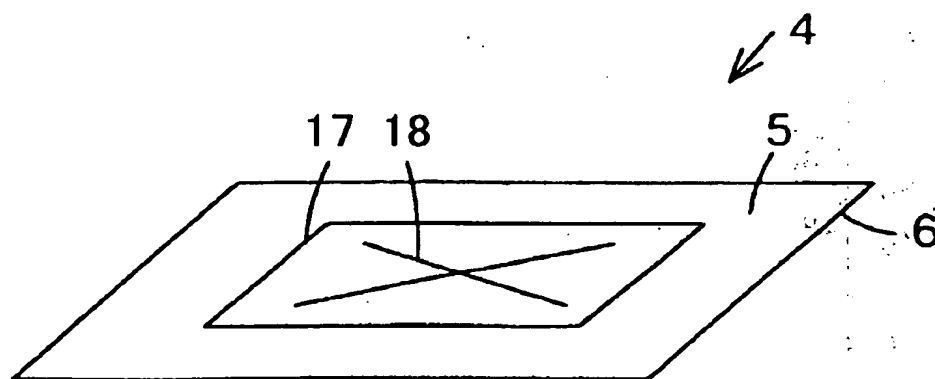


FIG. 12



13/20

FIG. 13

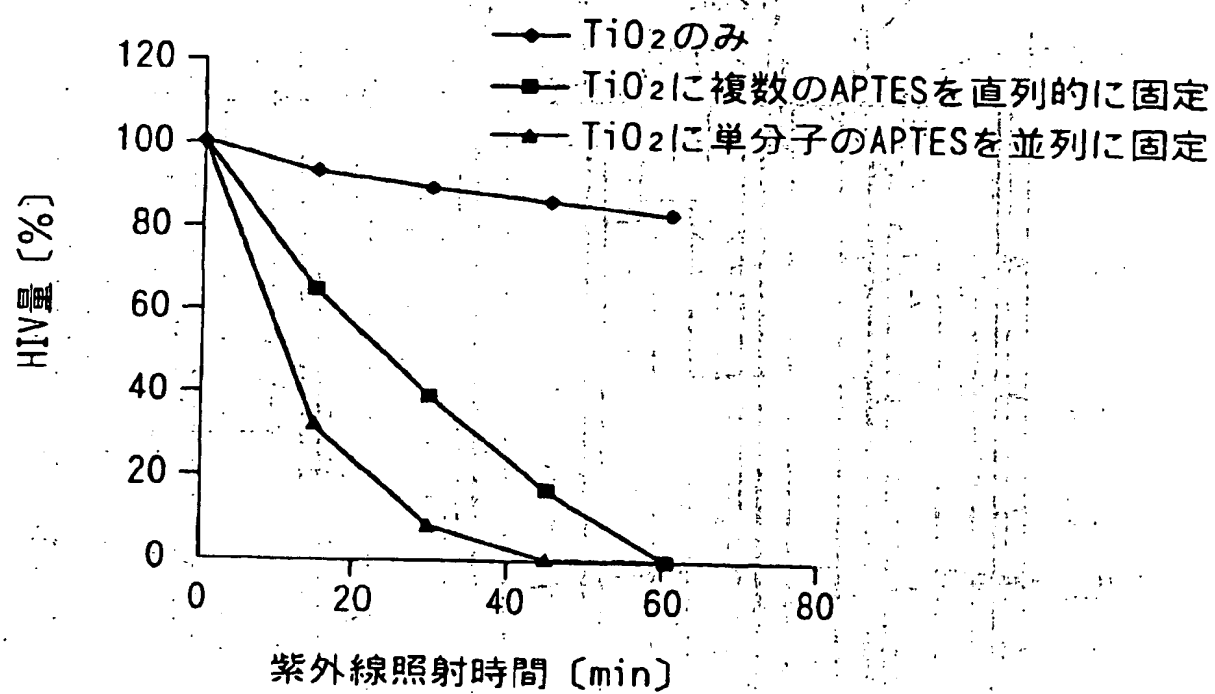


FIG. 14

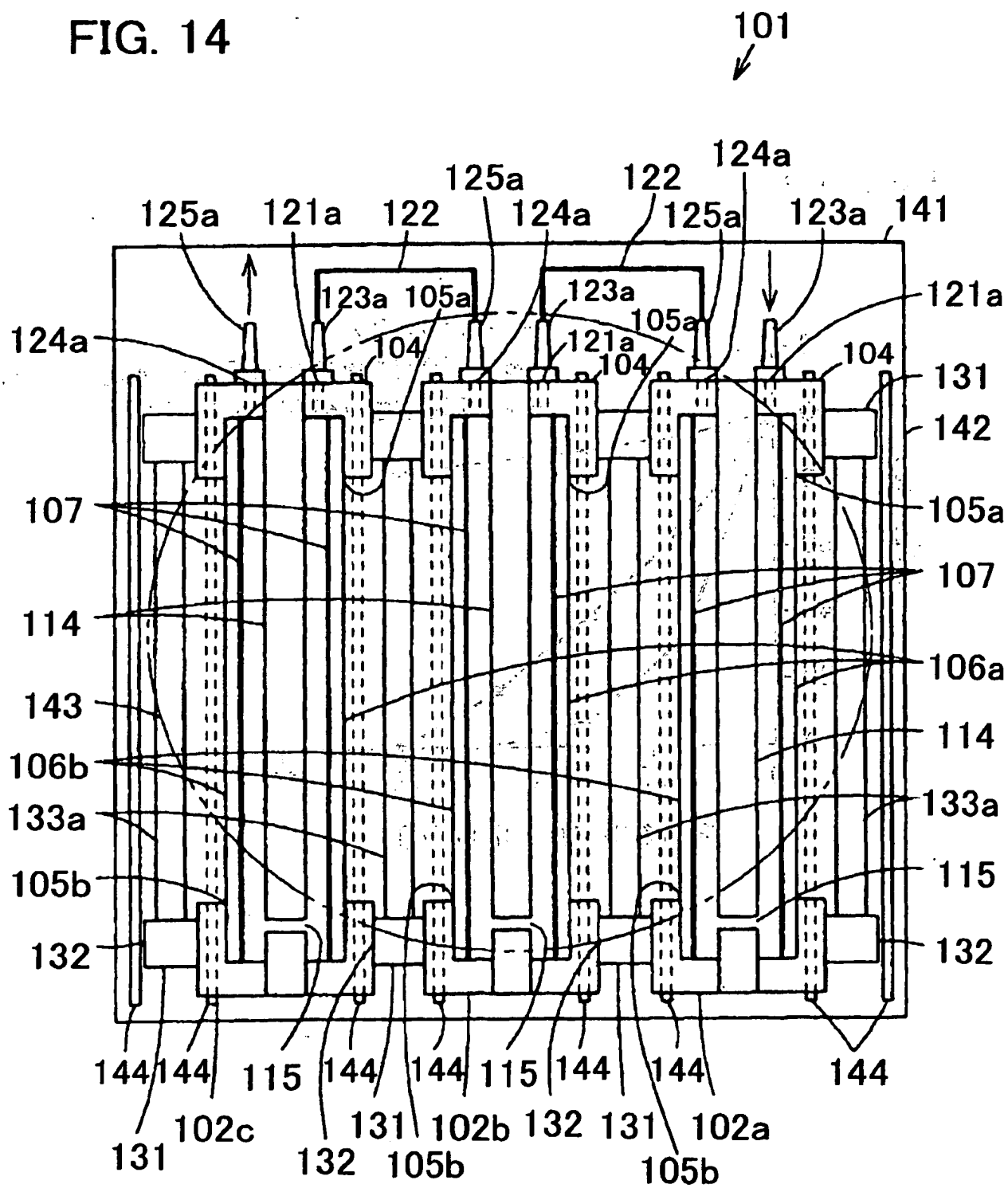
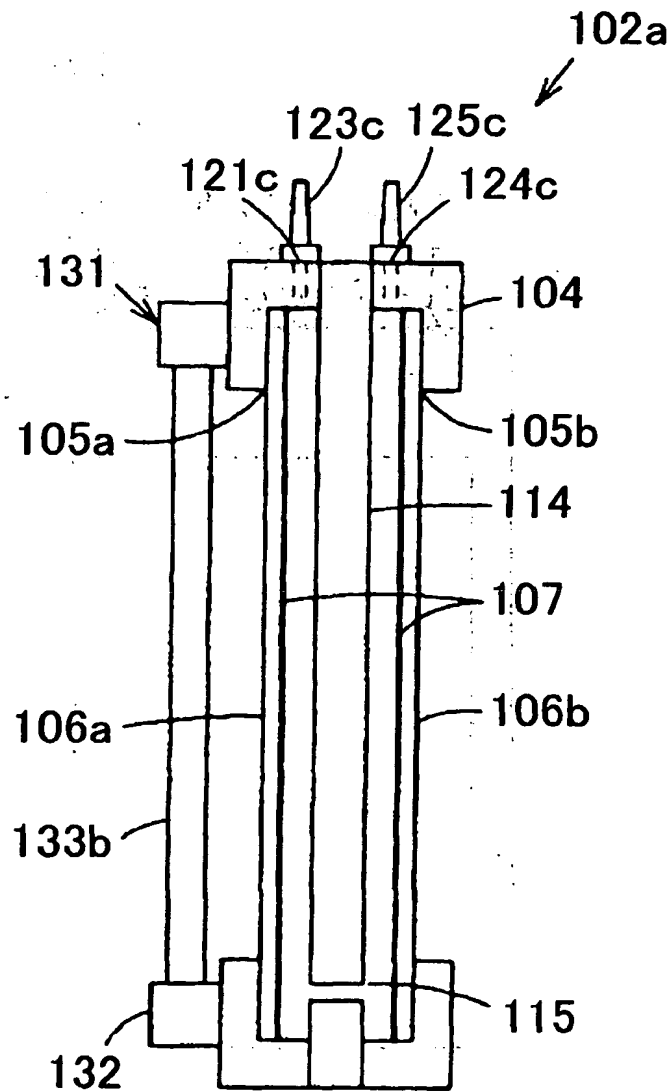
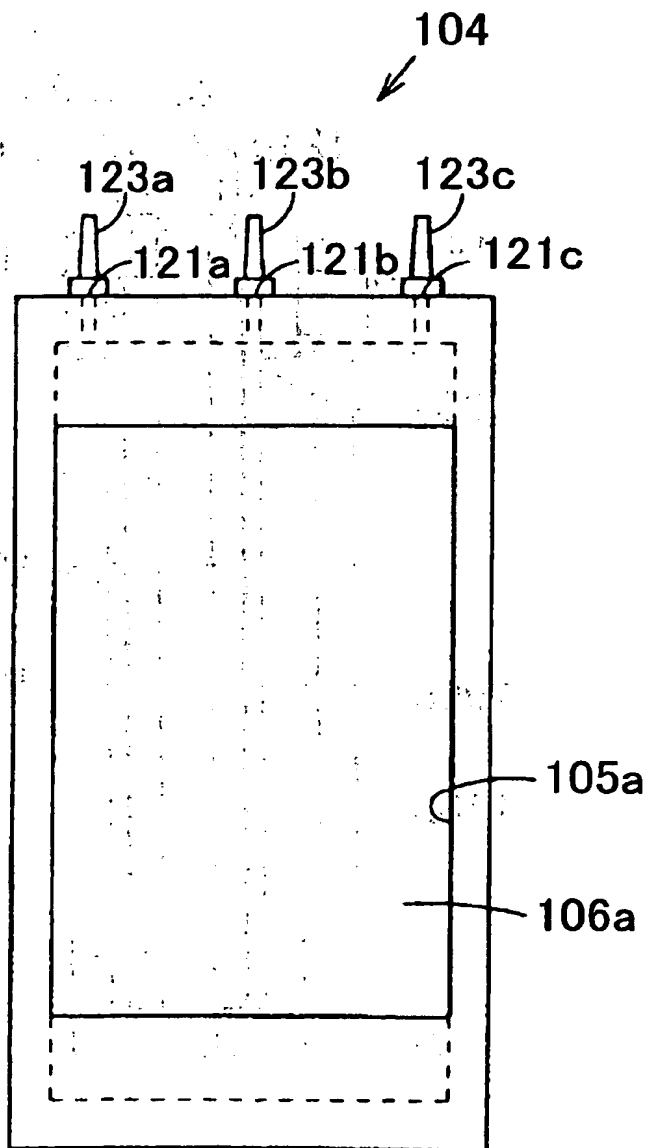


FIG. 15



16/20

FIG. 16



17/20

FIG. 17

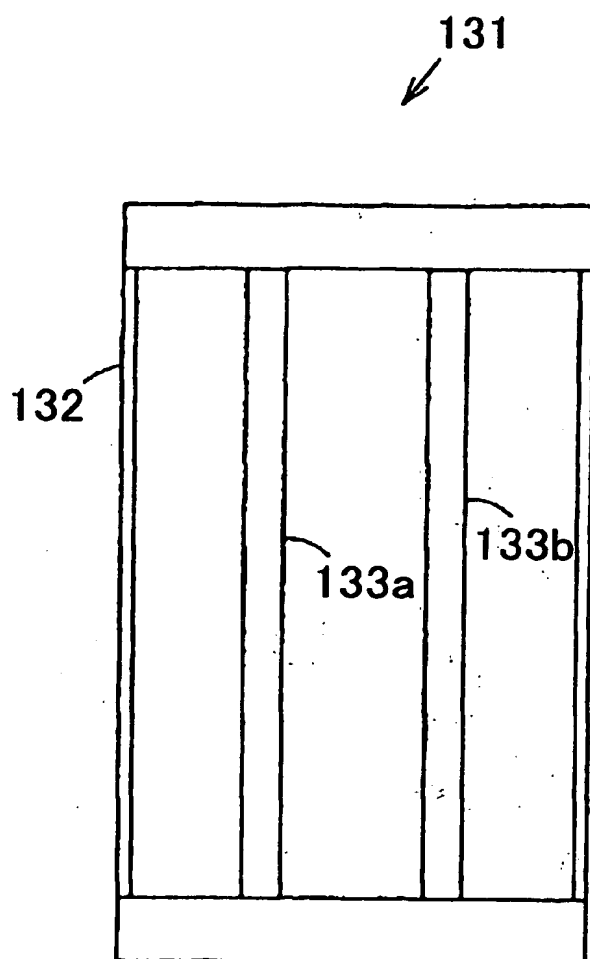
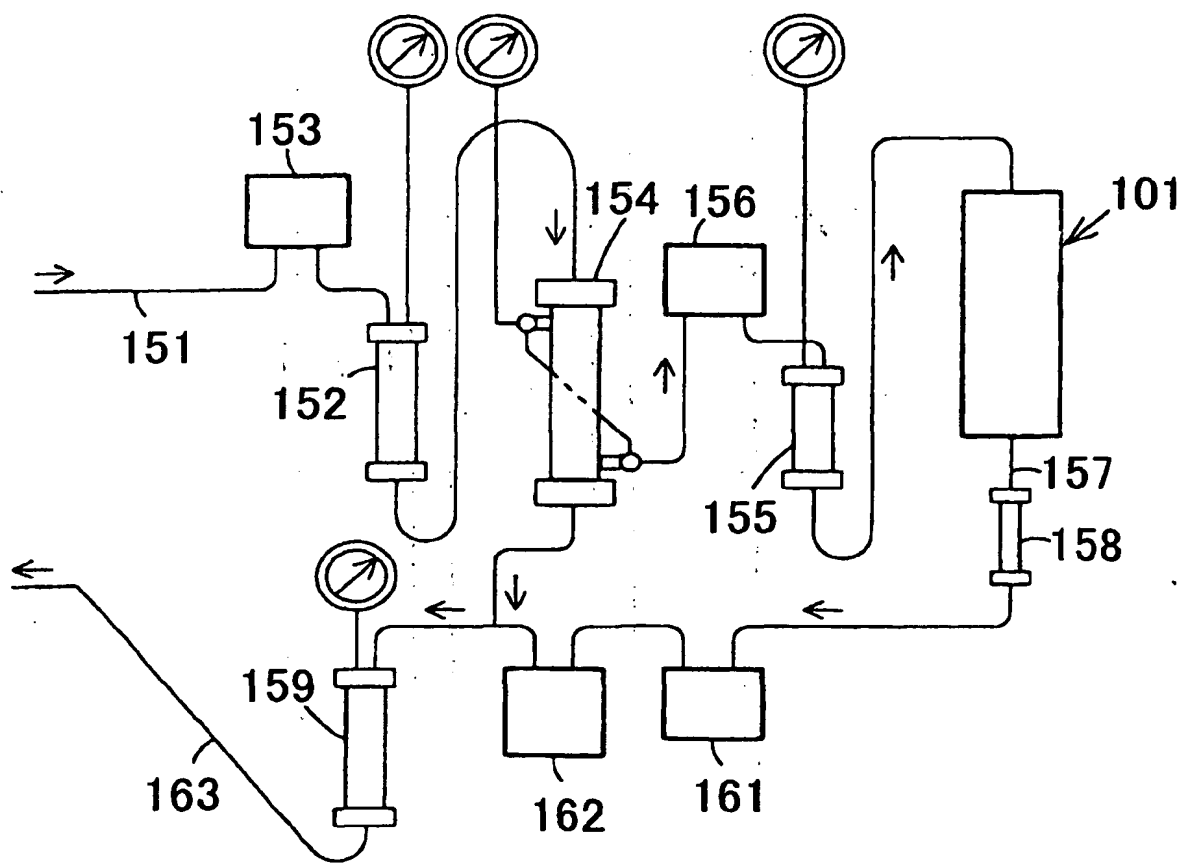


FIG. 18



19/20

FIG. 19

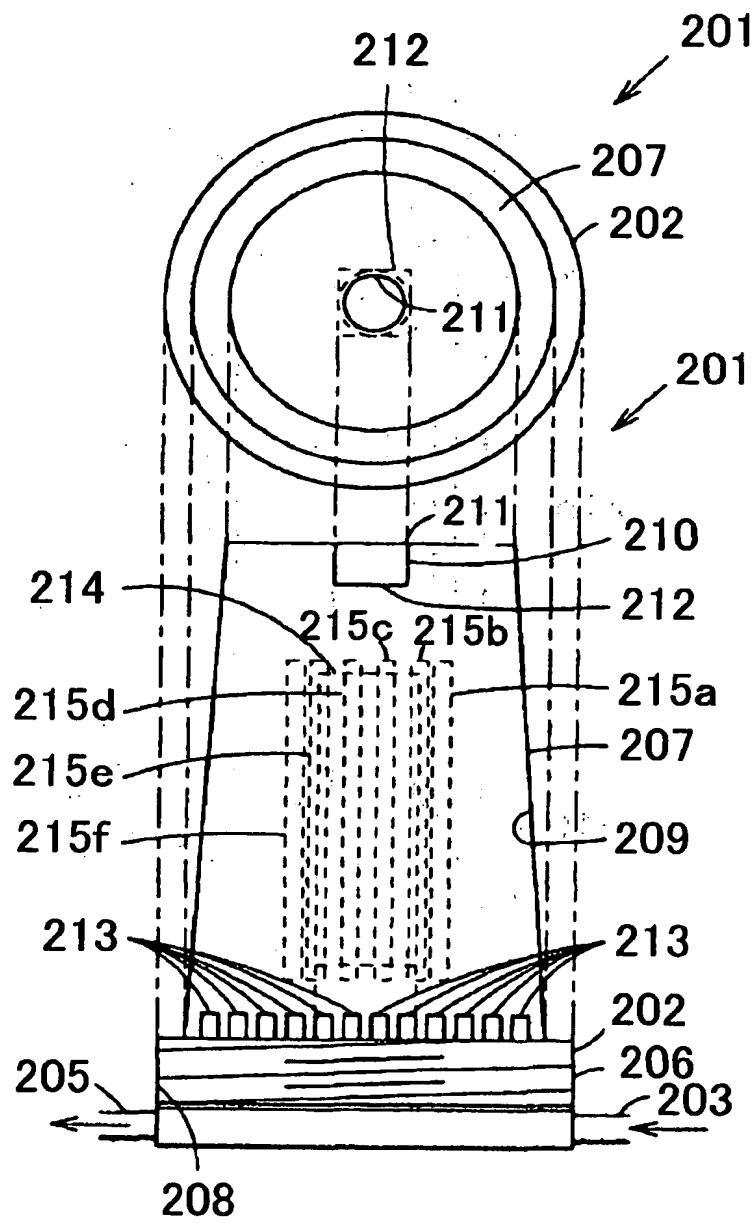
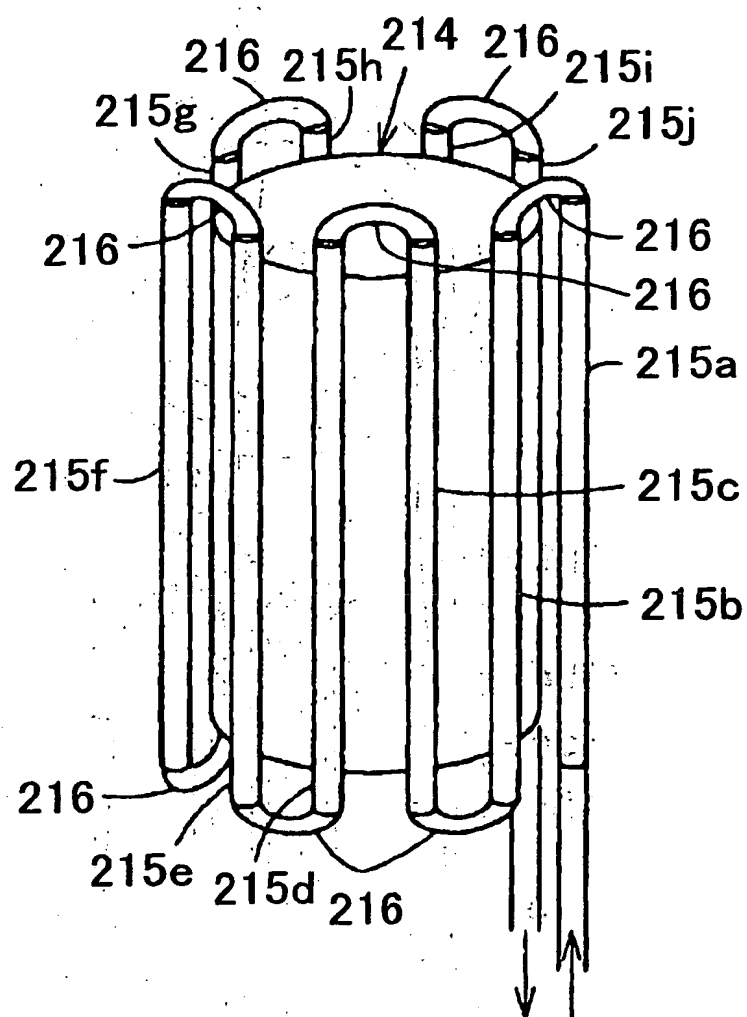


FIG. 20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J35/02, B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 5-240825 A (Kanagawa-Ken), 21 September, 1993 (21.09.93), Claim 1; Par. Nos. [0028], [0029]; Fig. 1 (Family: none) | 1-22 |
| A | JP 2001-239257 A (Organo Corp.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims 1, 2, 5, 9, 10; Figs. 2, 11, 12 (Family: none) | 12-22 |
| A | JP 2001-62253 A (Fujitsu Ltd.), 13 March, 2001 (13.03.01), Par. No. [0043]; Fig. 6 (Family: none) | 21,22 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ Sec patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 January, 2003 (08.01.03)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2003 (21.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J35/02, B01J37/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, CAS

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 5-240825 A (神奈川県) 1993.09.21, 請求項1, 【0028】, 【0029】, 【図1】 (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | JP 2001-239257 A (オルガノ株式会社) 2001.09.04, 請求項1, 請求項2, 請求項5, 請求項9, 請求項10, 【図2】, 【図11】, 【図12】 (ファミリーなし) | 12-22 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.01.03

国際調査報告の発送日

21.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2001-62253 A (富士通株式会社) 2001. 03. 13, 【0043】, 【図6】 (ファミリーなし) | 21, 22 |

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**